

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材
供本、专科医学类相关专业学生使用

有机化学学习与实验指导

主 编 秦子平 杨联敏

副主编 甘琳琳 岑春田 杨 梅 张 悦

编 者 (按姓氏笔画排序)

马冬冬 (广西科技大学医学院)

牛 颖 (大庆医学高等专科学校)

石灵高 (广西科技大学医学院)

甘琳琳 (广西科技大学医学院)

吕保樱 (广西科技大学医学院)

岑春田 (广西科技大学医学院)

张 悦 (河西学院医学院)

李 森 (哈尔滨医科大学)

杨 梅 (广西科技大学医学院)

杨联敏 (广西科技大学医学院)

秦子平 (广西科技大学医学院)

覃永余 (广西科技大学医学院)

蒙衍强 (广西科技大学医学院)

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习与实验指导 / 秦子平, 杨联敏主编. —北京: 电子工业出版社, 2016.9

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材

ISBN 978-7-121-29297-2

I. ①有… II. ①秦… ②杨… III. ①有机化学—化学实验—医学院校—教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第147572号

策划编辑: 崔宝莹

责任编辑: 樊岚岚

印 刷: 三河市华成印务有限公司

装 订: 三河市华成印务有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1092 1/16

印张: 12.5 字数: 280千字

版 次: 2016年9月第1版

印 次: 2016年9月第1次印刷

定 价: 34.00元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至zlts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件到dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: QQ 250115680。

高等医药院校基础医学实验教学系列规划教材

建设指导委员会

主任委员 姚金光

副主任委员 义家运 秦子平

委员 (按姓氏笔画排序)

文玉萍 伍善广 刘珍莲

张安文 陆 春 陆桂喜

黄水群 廖春玲

前言 PREFACE

化学是一门以实验为基础的学科。有机化学实验是有机化学课程不可缺少的组成部分，是培养学生独立操作、观察记录、分析归纳、撰写报告等方面能力的重要环节，也是高等院校药学、检验等专业学生必修的基础课程之一。它既是学生学好相关专业课程的基础，又是培养学生科学素质、提升创新能力的重要课程。本课程的学习、操作和训练将有助于学生更好地掌握各种有机化学常用仪器的使用，熟练掌握有机化学实验中的基本操作及基本技能，验证和巩固有机化学的基础理论知识，提高学生观察现象、分析和解决实际问题的能力，培养学生实事求是的科学态度、严谨细致的科学作风以及良好的工作习惯，为学习后续专业课程和将来从事专业工作奠定扎实的基础。

本书是为适应有机化学实验技术和方法的不断发展需要，结合我校实际而编写的。其内容包括上下两篇。上篇“理论与实验”的理论部分主要介绍了有机化学实验的基本要求、基本知识及实验室常用的仪器和装置；实验部分由“基本操作实验”、“有机化合物的制备”、“有机化合物的性质与官能团测试实验”、“综合设计实验”四个模块组成，精心编写了二十多个有机化学实验供各专业选用。下篇“学习指导”的每部分设计有“学习要求”、“学习视角与要点”、“练习题”三个模块，帮助学生学习和掌握有机化学知识。书后附有练习题参考答案，供学生学习和参考。

为更好地帮助学生学习和有机化学及实验课程，我们特意建立了化学教学网站，网站内容丰富，包含各章节理论、实验电子教材、教案及多媒体教学课件、教学视频，并配有大量的章节习题、总复习题及答案，供学生自主学习；同时还设有网上练习及网上考试两个栏目，以便及时检

查学习效果。该网站主要供药学、检验及相关专业的学生实验和学习使用。

本书的编写得到了电子工业出版社和各参编院校及有关专家的大力支持，在此表示诚挚的感谢。书中参考并引用了行业内专家和学者的有关教材及专著的一些观点，在此，特向原作者致谢。

鉴于编者水平、教学经验有限，加之时间仓促，书中难免存在错误和不妥之处，敬请同行专家和使用本书的广大师生批评指正。

秦子平 杨联敏

2016 年 6 月

目录 CONTENTS

上篇 理论与实验

第一章 有机化学实验的基本要求	/ 2
第二章 有机化学实验的基本知识	/ 6
第三章 有机化学实验室常用的仪器和装置	/ 9
第四章 有机化学实验	/ 27
第一节 基本操作实验	/ 27
实验一 毛细管熔点测定法	/ 27
实验二 蒸馏及沸点测定	/ 31
实验三 减压蒸馏	/ 35
实验四 用升华法从茶叶中提取咖啡因	/ 38
实验五 连续萃取法提取茶叶中的咖啡因	/ 40
实验六 对氨基苯甲酸粗品的重结晶（常量法）	/ 41
实验七 萘的升华	/ 43
实验八 萃取法分离苯甲酸和萘的混合物	/ 45
实验九 折射率的测定	/ 46
实验十 葡萄糖旋光度的测定	/ 49
第二节 有机化合物的制备	/ 52

实验十一 环己烯的制备	/ 52
实验十二 乙醚的制备	/ 54
实验十三 环己酮的制备	/ 57
实验十四 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	/ 59
实验十五 乙酸乙酯的制备	/ 61
实验十六 肉桂酸的制备	/ 63
实验十七 乙酰水杨酸的制备	/ 66
实验十八 正溴丁烷的制备	/ 69
第三节 有机化合物的性质与官能团测试实验	/ 71
实验十九 烃和卤代烃的性质	/ 71
实验二十 醇、酚、醚的化学性质	/ 74
实验二十一 醛和酮的性质	/ 76
实验二十二 羧酸和取代羧酸的性质实验	/ 78
实验二十三 含氮化合物和糖的性质实验	/ 80
第四节 综合设计实验	/ 85
实验二十四 有机物分离提纯和鉴别	/ 85
实验二十五 手工皂的制备	/ 88
实验二十六 橙皮中提取柠檬烯	/ 89
实验二十七 从工业酒精中制备无水乙醇	/ 90

下篇 学习指导

一、绪论	/ 92
二、烷烃和环烷烃	/ 94
三、烯烃和炔烃	/ 98
四、立体化学基础	/ 103

五、芳香烃	/ 105
六、卤代烃	/ 110
七、醇、酚、醚	/ 114
八、醛和酮	/ 119
九、羧酸和取代羧酸	/ 125
十、羧酸衍生物	/ 130
十一、含氮化合物	/ 133
十二、杂环化合物和生物碱	/ 137
十三、糖类	/ 141
十四、氨基酸、多肽和蛋白质	/ 145
十五、萜类和甾族化合物	/ 149
参考答案	/ 152
参考文献	/ 180
附录	/ 181

上篇

理论与实验

第一章 有机化学实验的基本要求

一、课程目标

1. **掌握** 有机化学实验的基本操作技能，为学习后续课程奠定化学实验基础。
2. **巩固** 对理论知识的理解和掌握。
3. **培养** 观察问题、分析问题和解决问题的能力，遵守纪律和团结协作的良好习惯；严谨求实、理论联系实际的科学态度和创新意识。

二、课程要求

1. 实验前必须认真预习实验指导，明确实验目的、反应及操作原理、有关化合物的物理常数（相对分子质量、性状、折光率、比重、熔点、沸点、溶解度）、反应装置、操作步骤、注意事项。对于可能出现的问题（包括安全和实验结果方面），要明确防范措施和解决办法。综合开放性实验项目，必须在实验教师的指导下拟定出正确的实验方案。

2. 实验中应严格遵守实验室工作规则，保持安静和良好秩序，认真操作，仔细观察实验现象，未经老师同意不得任意改变药品用量和实验内容。实验过程中必须听从实验教师和实验技术人员的指导，切实做到独立思考、科学操作、细致观察、如实记录。

3. 爱护公物。公用仪器、药品、器材应在指定地点使用，或用后及时放回原处。保持实验室整洁。未经批准不得动用与本实验无关的设备器材。

4. 遵守纪律，不迟到早退，不无故缺席。不在实验室内进行与本实验无关的活动。严格遵守操作规程，确保安全，如遇事故，应保持冷静，并及时向老师报告，以便及时处理，防止事故扩大。

5. 实验后能够正确分析和处理实验中的相关数据，合理表达和解释实验结果，并能给出合格的实验报告。实验完毕后及时整理实验数据记录，不准任意修改原始实验数据，理论联系实际，认真分析问题，按要求写出实验报告，按时送交实验指导教师。

6. 实验完毕，将试剂药品归位，仪器洗净，放回原处，放置整齐，将实验台和实验室清洁整理。仪器如有破损，必须报损补充，并按规定赔偿。

7. 离开实验室时，检查煤气、自来水、电源以及门窗是否关好。

三、实验记录

认真操作，仔细观察，积极思考，边实验边记录是实验工作的基本要素之一，也

是应养成的良好习惯。进行实验记录中应注意以下几点：

1. 实验过程中的各种测量数据及有关现象，应及时准确而清楚地记录下来。切忌凭记忆或纸片上的零星记载来补作实验记录。记录实验数据时，要有严谨的科学态度，要实事求是，切忌夹杂主观因素，决不能随意拼凑或伪造数据及有关现象。

2. 记录实验过程中每一步操作所观察到的现象和测得的各种数据，如：是否放热、颜色变化、有无气体产生、分层与否、温度、时间等。沸程、熔点、比重、折光率、称量数据（重量或体积）、产品的色泽、晶形、实验操作中的失误、粗产品或产品的意外损失等，尤其是与预期相反或与教材、文献资料所述不一致的现象更应如实记载。

3. 实验记录上的每一个数据，都是测量结果，所以重复观测时，即使数据完全相同，也要记录下来。

4. 进行记录时，文字记录应整洁，数据记录应尽量采用表格形式，这样就更为清楚明了，简明扼要。

5. 在实验过程中，如发现数据算错、测错或读错而需要改动时，可将该数据用一横线划去，并在其上方写上正确的数字。

6. 如果对记录的结果有怀疑或发现结果遗漏、丢失等，必须重做实验。因为将不可靠的结果当作正确的记录，在实际工作中可能会造成难于估计的损失，所以应一丝不苟，努力培养严谨求实的工作作风。

四、实验报告

实验报告是对实验记录进行整理、总结，并对实验中出现的問題从理论上加以分析和讨论，使感性认识上升到理性认识的必要步骤，也是科学实验中不可缺少的环节。实验报告要求格式统一，字迹工整、清晰，表达清楚，文字精炼，实事求是，不得抄袭他人实验报告。

（一）实验报告书写的内容

1. **实验目的** 通常包括以下三个方面：①了解本实验的基本原理；②掌握哪些基本操作；③进一步熟悉和巩固已学过的某些操作。

2. **实验原理和反应方程式** 包括：①文字叙述——要求简单明了、准确无误、切中要害。②主、副反应的反应方程式。

3. **实验仪器装置** 画实验装置图的目的是进一步了解本实验所需仪器的名称、各部件之间的连接次序——即在纸面上进行一次仪器安装。

4. **主要试剂及产物的物理常数，主要试剂用量及规格** 包括：化合物的性状、相对分子质量、熔点、沸点、相对密度、折光率、溶解度等。查物理常数的目的不仅是学会物理常数手册的查阅方法，更重要的是因为知道物理常数在某种程度上可以指导

实验操作。

5. 实验步骤及现象

6. 产物物理状态、产量、产率 对合成实验产率的高低和产物质量的好坏常常是评价一个实验的方法及考核学生实验技能的重要指标。

$$\text{产率} = \text{实际产量} / \text{理论产量} \times 100\%$$

实际产量是指实验中实际得到的纯粹产物的质量，简称产量。理论产量是假定反应物完全转化成产物，而根据反应方程式计算得到的产物质量。计算方法是以相对用量最少的原料为基准，按其全部转化为产物来计算。

7. 实验结果讨论 主要是针对独特的实验现象、产品的产量及外观进行讨论，找出实验成功或失败的原因。

(二) 实验报告格式

1. 性质实验报告

实验名称：

日期： 专业： 班级： 姓名： 学号：

(1) 实验目的

(2) 实验原理

(3) 实验步骤、现象及解释

实验步骤	实验现象	解释和反应方程式

(4) 分析与讨论

2. 合成实验报告

实验名称：

日期： 专业： 班级： 姓名： 学号：

(1) 实验目的

(2) 实验原理和反应方程式

(3) 主要仪器、试剂及产物的物理常数

(4) 装置图

(5) 实验步骤及现象

实验步骤	实验现象

(6) 实验结果

产品外观:

粗品产量:

纯品产量:

粗品产率:

纯品产率:

(7) 分析与讨论

(秦子平)

第二章 有机化学实验的基本知识

一、实验室规则

1. 实验前应结合理论内容，认真预习实验，明确实验目的和要求，了解实验原理和方法，弄清操作步骤，制定实验计划，做到心中有数。
2. 实验开始前要检查仪器、药品是否齐全，实验中应保持安静和良好秩序，认真操作、仔细观察和如实记录。未经老师同意不得任意改变药品用量和实验内容。
3. 爱护公物。公用仪器、药品、器材应在指定地点使用，或用后及时放回原处。节约用药、用水、用电等。
4. 保持实验室整洁、有序。保持实验台面、地面清洁、干净，废物、废液等倒入污物缸内，严禁扔出窗外，勿倒入水槽内，以免腐蚀管道、造成污染。
5. 实验应严格按操作规程进行，细致观察，认真记录，注意理论联系实际，提高观察问题、分析问题和解决问题的能力。
6. 确保安全，如遇事故，应保持冷静，并及时向老师报告，以便及时处理，防止事故扩大。
7. 任何人不得私自将仪器、药品带出实验室，否则除按规定罚款外，还将会视情节轻重给予纪律处分。
8. 仪器有故障需更换时，应报告并由指导老师解决，不允许乱动仪器设备。如果违反操作规程或擅自动用其他设备造成损坏者，事故责任者需做出书面检讨，并视其情节轻重赔偿部分或全部损失。
9. 实验完毕，及时做好实验后处理工作。将试剂药品归位，仪器洗净，放回原处，放置整齐，要保持实验台和实验室整洁。仪器如有破损，必须报损补充，并按规定赔偿。
10. 学生轮流值日。值日生负责整理公用物品，打扫实验室，检查煤气、自来水、电源是否关闭，最后关好门窗。

二、实验室安全知识

有机化学实验所用药品多数是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的试剂，所用仪器大部分是易破、易碎的玻璃制品，稍有不慎，就容易发生割伤、烧伤、中毒，甚至爆炸

等意外事故。有机化学实验尤其要注重安全问题，只有采取必要的安全和防护措施，才能保证实验的顺利进行。

（一）事故的预防

1. 火灾预防

（1）防火的基本原则是使溶剂远离火源。易燃试剂不能靠近火源，加热易燃试剂时，应根据试剂的性质选择不同的热源（水浴、油浴或电热套等），不可用明火直接加热。

（2）在操作易燃、易爆的液体（如乙醚、乙醇、丙酮、苯、汽油等）时应远离火源，最好在通风橱中进行，用毕立即盖紧盛放溶剂的瓶塞，禁止将上述溶剂放入敞开容器内，不得倒入废液缸内，应倒入指定的回收瓶中，不得在实验室内存放大量易燃化学试剂。

（3）使用易燃、易爆气体时，要注意保持空气流畅，严禁明火，防止一切由敲击、摩擦或电器开关等导致的火星的产生。

（4）火柴用后要立即熄灭，不得乱扔。因故离开实验室时，一定要关闭热源和水源。实验完毕就立即关闭煤气（液化气）和电器开关。

2. 爆炸预防

（1）不允许随意混合各种化学药品，过氧化物、叠氮化合物、硝酸酯、多硝基化合物等具有爆炸性，使用时应小心，必须严格按操作规程执行；确保加热（如回流、蒸馏等）装置不能密闭或堵塞。

（2）混有空气的不纯氢气、CO等遇火易爆炸，有些有机化合物遇氧化剂时亦发生猛烈爆炸或燃烧；在室温时就具有较大蒸气压的某些易燃溶剂，当空气中其蒸气达到某一极限时，遇明火即可发生燃烧爆炸。因此使用易燃、易爆药品，应严格遵守操作规程，远离明火。

（3）开启贮存有挥发性液体的瓶塞和安瓿时，必须先充分冷却，开启时瓶口必须指向无人处。

（4）某些强氧化剂（如氯酸钾、硝酸钾、高锰酸钾等）或其混合物不能研磨；存放药品时，应将强氧化剂和一般化学试剂分开存放；能在空气中自燃的试剂（如煤油中的钾、钠和水中的白磷）必须妥善保管和保存，严格按照规程操作与使用。

（5）为防止爆沸危险，常压蒸馏或回流要加沸石或搅拌；减压蒸馏要装毛细管或搅拌。常压操作时，不可造成密闭体系；减压操作时，不可用平底瓶；加压操作时，要有一定的防护措施。

3. 中毒预防与触电预防

（1）严禁在实验室内饮水、吃东西、吸烟。可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验

应在通风橱内进行（实验中不要将头伸入橱内），使用后的器皿应及时清洗。

（2）不要俯视实验容器，不要直接闻实验放出的气味，不可将加热试管对着人。

（3）接触固体或液体有毒物质时，必须戴橡皮手套，操作后立即洗手。

（4）不要用湿的手、物接触电源。所有实验电器装置都应可靠连接地线。实验完毕应先切断电源，再拆卸装置。

（二）事故的处理

1. 着火 要保持冷静，不能惊慌失措，应将火源或电源切断，并迅速移去易燃物品，然后根据起火原因和火势用不同方法灭火。①地面或实验台着火：若火势不大，可用湿抹布灭火；②反应器皿内着火：可用石棉板盖住瓶口来灭火；③油类物质着火：可用沙子或者适宜的灭火器灭火；④电器着火：应先切断电源，再用适宜的灭火器灭火；⑤衣服着火：切勿乱跑，轻者迅速脱下着火衣服用水淋灭或用湿布包裹着火部位，使其熄灭；较重者应躺在地上打滚，用防火毯包裹着火部位，使其熄灭；若有烧伤，立即送医院处理。

2. 灼伤 被浓酸、浓碱等灼伤时，立即用大量自来水冲洗，然后按以下方式处理：酸灼伤时，水冲洗后用 3%~5% 碳酸氢钠（或肥皂水、稀氨水）溶液处理，然后涂上凡士林或其他药物；碱灼伤时，水冲洗后用 1% 醋酸或 5% 硼酸溶液处理，然后涂凡士林或其他药物；一旦酸碱溅入眼内，应用大量水冲洗，再用 1% 碳酸氢钠溶液或 1% 硼酸溶液冲洗，最后用水洗。

3. 烫伤 轻者可用稀甘油、万花油、蓝油烃等涂抹患处。重者可用蘸有饱和苦味酸溶液（或饱和高锰酸钾溶液）的棉球或纱布敷患处，必要时到医院处理。切忌用水冲洗。

4. 创伤 被玻璃、铁屑等刺伤时，先取出异物，用 3% 过氧化氢溶液洗净伤口，再用红汞或碘酒等涂抹、包扎。如伤势较严重或刺入的异物太深应先止血，并到医院处理。

（秦子平）

第三章 有机化学实验室常用的仪器和装置

一、有机化学实验室常用的玻璃仪器

1. 普通玻璃仪器 玻璃仪器分为普通和标准磨口两种。普通玻璃仪器可通过钻孔的橡皮塞或软木塞连接，且装置连接处紧密程度较差，容易产生漏气现象。常用普通玻璃仪器见图 3-1。

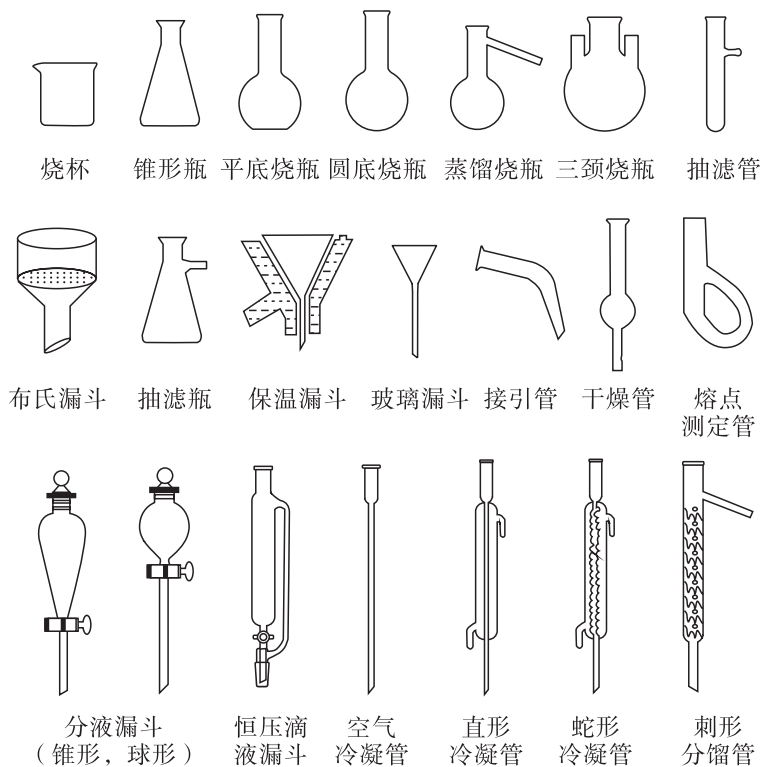


图 3-1 常用普通玻璃仪器

玻璃仪器易破碎，须轻拿轻放，以免破损。使用时应注意：①除烧杯、烧瓶和试管外，均不能用火直接加热；②锥形瓶、平底烧瓶不耐压，不能用于减压系统；③带活塞的玻璃仪器洗净后，在活塞与磨口之间垫上纸片，以防粘连；④温度计的水银球玻璃很薄、易碎，不能把温度计当玻璃棒使用；温度计用过后，应先冷却再冲洗，以免破裂。

2. 标准磨口玻璃仪器 有机化学实验中常用带有标准磨口的玻璃仪器，称为标准磨口仪器。相同编号的内外磨口可相互连接。通常标准磨口规格有 10、14、19、24、29 等，这些数字系指磨口最大端直径 mm 的整数。也有用两个数字表示磨口大小的，

例如 14/30 表示此磨口最大直径为 14mm，磨口长度为 30mm。有时两仪器因磨口编号不同无法直接连接，则可借助于不同编号的磨口接头使之连接。常用标准磨口玻璃仪器如图 3-2 所示。

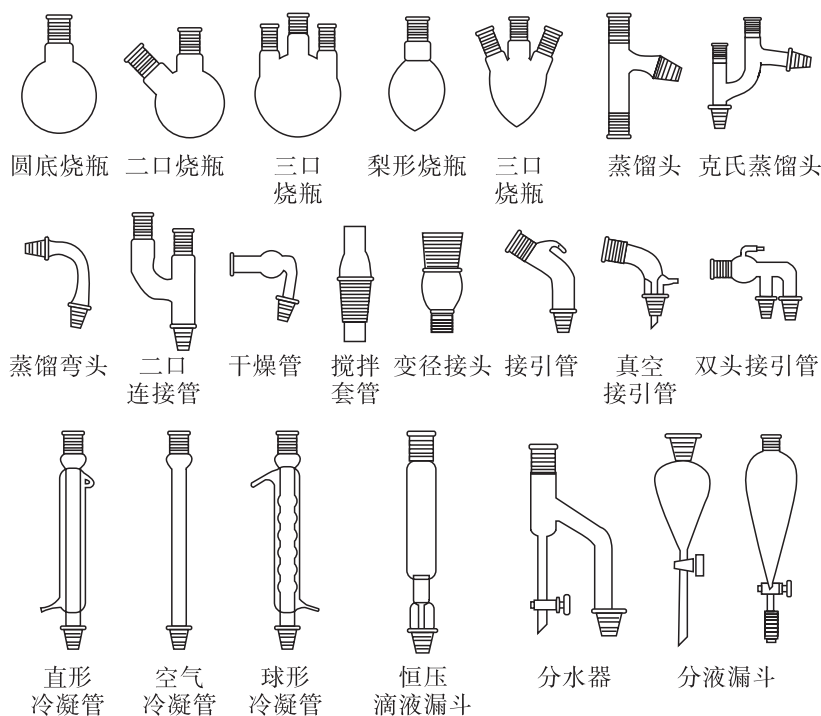


图 3-2 常用标准磨口玻璃仪器

使用标准磨口玻璃仪器时，应注意：①磨口处必须洁净，若附有固体则磨口对接不紧密，将导致漏气，甚至损坏磨口。②用后应拆开洗净，否则长期放置后磨口连接处常会粘牢不易拆开。③一般使用磨口仪器不需涂润滑剂，若反应中有强碱，则应接涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀粘牢而无法拆开。④安装磨口仪器时应整齐、正确，使磨口连接处不受歪斜应力，否则仪器受热，应力增大，易折裂。⑤减压蒸馏时，磨口连接处应涂上真空脂，以保证仪器的密封性。

二、有机化学实验室常用装置

(一) 普通蒸馏装置

蒸馏是分离沸点相差较大（一般大于 30°C ）的液体和除去有机溶剂的常用方法。适用于沸点在 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的化合物的分离，沸点高于 150°C 时，多数化合物会分解或因温度高而操作不便。蒸馏装置一般由汽化、冷凝和接收三个部分组成，常用蒸馏装置如图 3-3 所示。

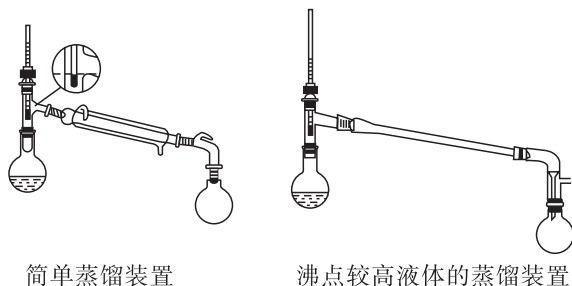


图 3-3 普通蒸馏装置

(二) 减压蒸馏

在低于常压下进行的蒸馏称为减压蒸馏。它是分离和纯化高沸点或不稳定有机物的重要方法之一。减压蒸馏装置主要由蒸馏、接收、减压、保护和测压等部分组成，减压蒸馏装置如图 3-4 所示。

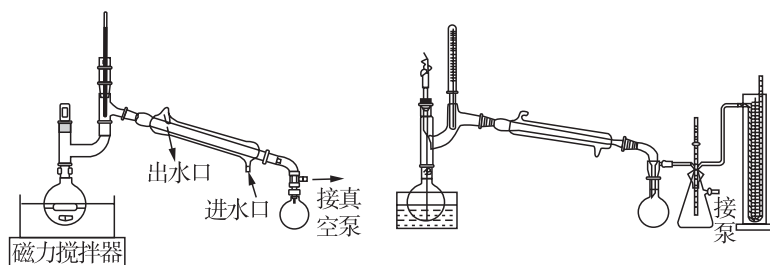


图 3-4 减压蒸馏装置

(三) 回流装置

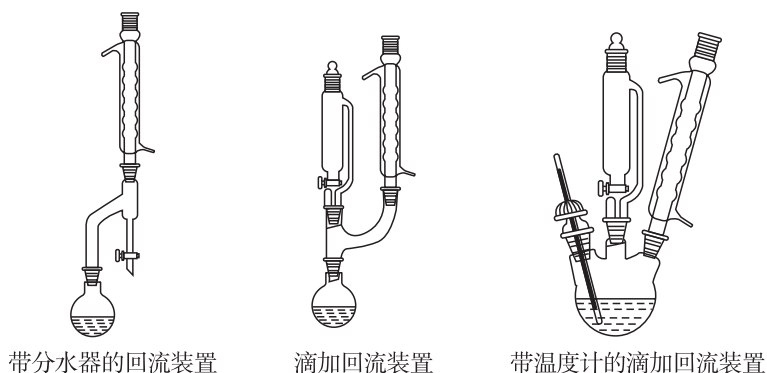
很多有机化学反应需要在反应体系的溶剂或液体反应物的沸点进行，这时就要用回流装置，图 3-5 是几种常见的回流装置，图 3-6 是回流滴加装置。



图 3-5 回流装置

(四) 分馏

对于沸点相差较小或沸点接近的液体混合物的分离和提纯则是采用分馏的方法。图 3-7 是实验室常用的简单分馏装置。分馏装置与蒸馏装置的不同之处是在蒸馏烧瓶



带分水器的回流装置

滴加回流装置

带温度计的滴加回流装置

图 3-6 回流滴加装置

和蒸馏头之间安装了分馏柱。其原理就是使混合物在分馏柱内进行多次汽化和冷凝，使易挥发物质从分馏柱顶部分离出来。

(五) 水蒸气蒸馏

常用于蒸馏难溶或不溶于水，并具有一定挥发性（一般在 100°C 时，蒸气压 $\geq 667\text{Pa}$ ）的有机化合物。它是分离、纯化有机物的常用方法。通常适用于：①常压蒸馏时会发生分解的高沸点有机物；②混合物中存在大量树脂状杂质或不挥发性杂质，采用普通蒸馏、萃取等方法难以分离；③从较多固体反应物中分离出被吸附的液体，其分离效果比普通蒸馏或重结晶要好。水蒸气蒸馏常用于从植物叶茎中提取香精油以及从中草药中提取挥发油和天然药物等。水蒸气蒸馏装置由水蒸气发生器、蒸馏、冷凝和接收器四部分组成，如图 3-8 所示。

蒸馏装置（包括回流等）的安装与操作注意事项：

1. 选择合适的仪器。如圆底烧瓶的大小应使反应物占烧瓶容量的 $1/3 \sim 2/3$ ，冷凝管应根据用途及液体沸点的不同进行选择，回流应选用球形冷凝管；蒸馏时，沸点在 140°C 以下的采用直型冷凝管，沸点在 140°C 以上的用空气冷凝管。

2. 装配时，首先根据热源确定反应器的位置，并用铁夹固定反应器，再按照先下

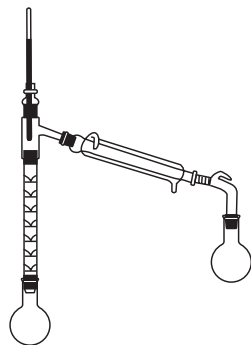


图 3-7 分馏装置

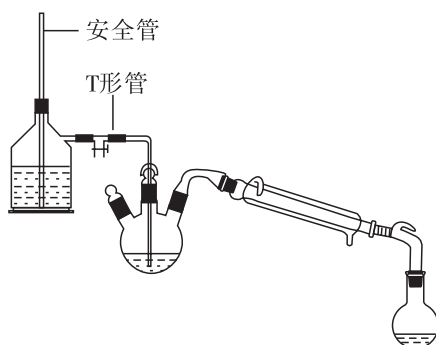


图 3-8 水蒸气蒸馏装置

后上、从左至右的顺序逐个安装，拆卸时，按相反顺序逐个拆卸。

3. 玻璃易碎，必要的地方应使用铁夹固定，铁夹的双钳内侧应贴有橡皮或绒布等，否则容易损坏仪器。

4. 固定铁夹的夹口应朝上，避免夹有玻璃仪器的铁夹滑落。

5. 常压下进行反应的装置，应与大气相通，不能密闭。

6. 加热前，要先加入沸石。若已加热，而未加沸石，则要待液体稍冷后再加沸石，切忌在沸腾或接近沸腾的溶液中加入沸石，否则会引起爆沸。加热中断，重新加热时，因原来沸石的小孔已被液体充满，不能再起汽化中心的作用，应重新加入沸石。

(六) 萃取装置

萃取是利用物质在两种不互溶(或微溶)溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提纯物质。萃取是实验室常用的一种分离提纯方法。可以从固体混合物或液体混合物中提取出所需的物质，也可以用来洗去混合物中少量的杂质。前者叫萃取或抽提，后者称为洗涤。萃取剂应不与混合物反应，被萃取的溶质在萃取剂中的溶解度应大于其在原溶剂中的溶解度，同时萃取剂要易于与溶质分离。

1. 液-液萃取 常用分液漏斗进行，事先必须检查分液漏斗盖子和旋塞是否严密，以防分液漏斗在使用过程中发生泄漏而造成损失。加入萃取剂后，要充分振荡，使液体混合均匀。在振荡分液漏斗(图 3-9a)时，要打开旋塞放气，以解除漏斗中的压力，直到只有很小压力后，再剧烈振摇 2~3 分钟。然后静置分层(图 3-9b)，待两相完全分开后，下层液体从活塞放出，上层液体从分液漏斗上口倒出。在萃取过程中，将一定量的溶剂分多次萃取，其效果要比用等量的溶剂一次萃取好。

2. 固-液萃取 通常用索氏提取器(S Soxhlet 提取器，脂肪抽取器)或连续回流萃取装置(图 3-10)。两者原理相似，溶剂受热回流，前者是利用虹吸原理，提取液自

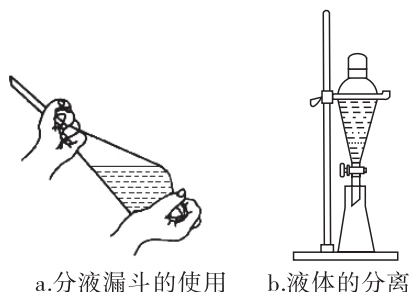


图 3-9 液-液萃取装置

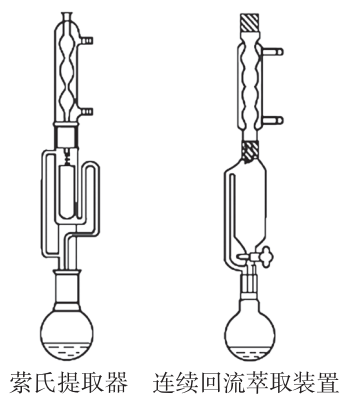


图 3-10 固-液萃取装置

动流回蒸馏烧瓶，后者是通过恒压滴液漏斗的活塞，人工控制提取液流回蒸馏烧瓶，如此循环，直至物质大部分被提取出后为止。提取液经浓缩后，将所得固体重结晶提纯，得纯品。

（七）搅拌

有机反应比较慢，如果反应在非均相中进行，或反应物之一是逐渐滴加，以及反应物是固体的情况下均需进行搅拌操作。根据不同反应的特点要求，在安装搅拌装置的同时，可在反应器上加装温度计、回流冷凝管、滴液漏斗等。图 3-11 是常见的几种搅拌装置示意图。

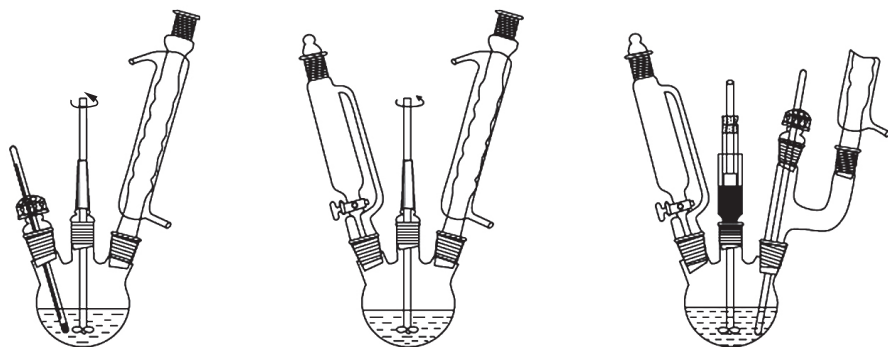


图 3-11 几种搅拌装置

（八）重结晶

重结晶是最常用的纯化固体有机物的方法。它是利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，使被提纯物质从过饱和溶液中析出，而让杂质全部或大部分仍留在溶液中，从而达到分离、提纯之目的。重结晶的简单过程为：先将不纯固体物质溶解于适当的热溶剂中制成过饱和溶液，趁热过滤除去不溶性杂质，冷却滤液，使晶体从过饱和溶液中析出，而易溶性杂质仍留于母液，抽滤，将晶体从母液中分出，干燥后测定熔点。如纯度仍不符合要求，可再次进行重结晶，直至符合要求为止。正确选择适当溶剂对于重结晶操作具有重要意义，合适的溶剂必须符合下面几个条件：

1. 不与被提纯物质起化学反应。
2. 对被提纯的有机物应具有热溶、冷不溶的性质，在室温或更低温度时只能溶解很少量。
3. 对杂质的溶解度非常大或非常小，前一种情况杂质留于母液内，后一种情况趁热过滤时杂质被滤除。
4. 溶剂的沸点不宜太低或不宜过高，否则易损失或难以除去。

在几种溶剂都适用时，则应根据结晶的回收率、操作的难易、溶剂的毒性大小及

是否易燃、价格高低等择优选用（表 3-1）。

表 3-1 常用重结晶溶剂的性质

溶剂	沸点（℃）	密度（ d_4^{20} ）	溶剂	沸点（℃）	密度（ d_4^{20} ）
水	100.0	1.00	苯	80.1	0.88
甲醇	64.7	0.79	乙酸乙酯	77.1	0.90
乙醇	78.0	0.79	氯仿	61.2	1.49
石油醚	30~60	0.68~0.72	四氯化碳	76.8	1.58
	60~90	0.68~0.72	丙酮	56.1	0.71

重结晶过程中，常需进行两次过滤，一次热过滤（图 3-12），一次减压过滤（图 3-13）。

为使过滤操作尽快完成，一是采用短而粗的玻璃漏斗，二是使用折叠滤纸，以加快过滤速度，菊花形滤纸的折叠方法如图 3-14 所示。

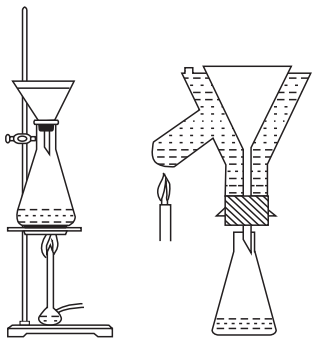


图 3-12 热过滤装置

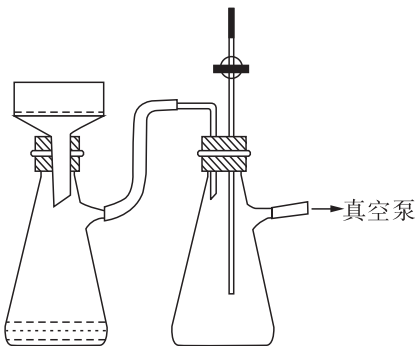


图 3-13 减压过滤装置

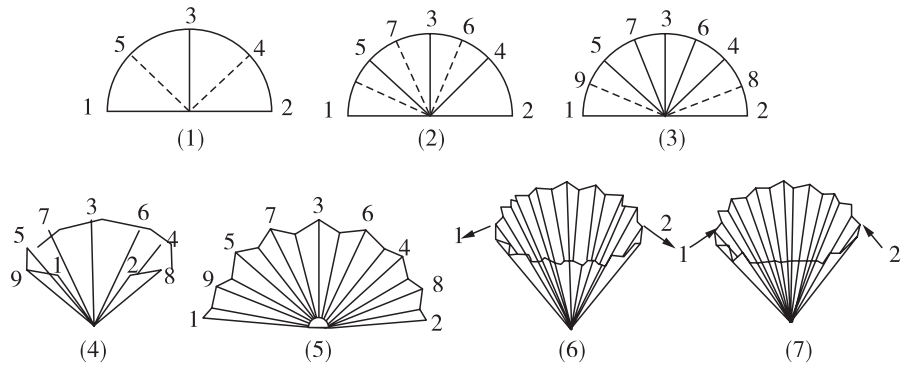


图 3-14 菊花形滤纸的折叠方法

（九）气体吸收装置

有些化学反应会产生一些挥发性的有毒或刺激性物质，这些反应必须在通风良好

的通风橱内操作，此外，反应中产生的有毒或刺激性水溶性气体（如氯化氢、溴化氢、二氧化硫和氨等）也必须除去，不可释放于空气中，以免污染空气引起中毒。图 3-15 是几种常见的气体吸收装置。图中倒置的漏斗略倾斜，使漏斗口一半在水中，以防止气体逸出及倒吸现象发生。

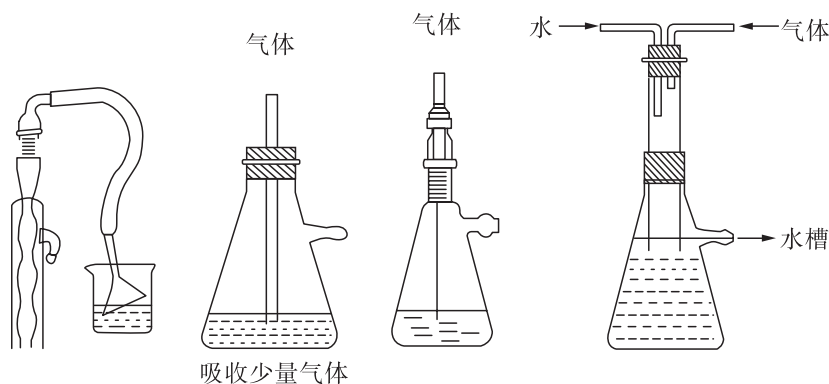


图 3-15 几种气体吸收装置

三、常用玻璃器皿的洗涤、干燥和保养

（一）仪器的清洗

在有机化学实验中，为了避免杂质混入，实验用仪器必须清洁干燥。清洗玻璃仪器最简单常用的方法就是用长柄毛刷（试管刷）蘸上皂粉或去污粉，刷洗润湿的器壁，直至玻璃表面的污物除去为止，最后用自来水清洗。有时去污粉的微小粒子会黏附在玻璃器皿壁上，不易被水冲走，此时可用 2% 盐酸摇洗一次，再用自来水清洗。当仪器倒置，器壁不挂水珠时，即已洗净，可供一般实验使用。为了使清洗工作简便有效，最好在每次实验结束后，立即清洗使用过的仪器。常用的方法有：用铬酸洗液清洗，铬酸洗液氧化性很强，对有机污垢破坏力很强。倾去器皿内的水，慢慢倒入洗液，转动器皿，使洗液充分浸润不干净的器壁，数分钟后把洗液倒回洗液瓶中，再用自来水冲洗器皿。若壁上沾有少量炭化残渣，可加入少量洗液，浸泡一段时间后再在小火上加热，直至冒出气泡，炭化残渣可被除去。但当洗液颜色变绿，表示洗液已经失效，不能倒回洗液瓶中。碱性残渣可用稀盐酸或稀硫酸溶解，酸性残渣可用稀的氢氧化钠溶液清洗，残渣为焦油状物，可选用丙酮、乙醚、甲苯浸泡，但要加盖以免溶剂挥发。此外也可用 NaOH 的乙醇溶液洗涤。用有机溶剂作为洗涤剂时，必须回收重复使用。反对盲目使用各种化学试剂和有机溶剂来清洗仪器，这样不仅造成浪费，而且还可能带来危险。有机实验室中常用超声波清洗器来洗涤玻璃仪器，既省时又方便。只要把用过的仪器，放在配有洗涤剂的溶液中，接通电源，利用声波的振动和能量，即可达

到清洗仪器的目的。清洗过的仪器，再用自来水漂洗干净即可。若用于精制产品或供有机分析用，则须用蒸馏水摇洗，以除去自来水冲洗时带入的杂质。

（二）仪器的干燥

清洁的仪器倒置，水易流下，干燥得快。

1. **烘干** 放入烘箱的仪器应除去软木塞或橡皮塞，带有磨口玻璃塞的仪器也应拔出塞子。仪器口应向上，烘箱温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。取出烘干仪器前最好使烘箱冷至室温。

2. **吹干** 如急需用少量干燥仪器，可用气流干燥器或电吹风吹干。

（三）仪器的保养

1. **温度计** 温度计水银球部位玻璃很薄，容易打破，使用时要格外小心，不可用温度计当搅拌棒使用，也不能测定超越温度计最高刻度的温度。温度计用后应使其慢慢冷却，特别是在测量高温之后，切勿立即用冷水冲洗。使用过的温度计待其冷却后洗净擦干收好。

2. **冷凝管** 冷凝管通水后较重，安装冷凝管时应将夹子夹紧冷凝管的重心处。洗涤冷凝管时要用长毛刷。洗净后应直立倒置，便于晾干。

3. **分液漏斗和滴液漏斗** 分液漏斗和滴液漏斗的活塞和盖子都是磨口的，若是非原配的，就可能不严密而滴漏，所以使用时要注意保护它。各个漏斗之间也不要互相调换塞子。用后一定要在活塞和磨口间垫上纸片，以免日久难以打开。分液漏斗和滴液漏斗用后必须拔出塞子和活塞，擦净上面的润滑油，洗净后再放入烘箱烘干。

（四）仪器的选择

选择仪器是根据反应物的体积、反应的条件及反应物或生成物的理化性质来决定的。

1. 选择塞子时，检查橡皮塞是否塞得严密，但能被某些有机溶剂溶解，此时可改用软木塞。软木塞的缺点是比较疏松，塞不严密。塞子的大小应恰好与仪器的颈口相适，使瓶塞插入瓶口部分不少于塞子高度的 $1/3$ ，不大于 $2/3$ 。软木塞钻孔前需在压塞机内压紧，防止在钻孔时塞子裂开。在钻橡皮塞时，选择的打孔器口径应与管子口径相等，打孔器的前部最好涂上肥皂水、甘油或凡士林，使其容易钻入。向孔内插玻璃管或温度计前，可用圆锉先将孔洞修光，再在玻管或温度计的前部敷以水或甘油，然后用手紧握靠近塞子处的玻管或温度计，逐渐旋转插入。

2. 反应瓶的大小，应该是使反应体积不超过其容积的 $2/3$ ，一般为 $1/2$ 。

3. 回流反应一般采用圆底烧瓶和球形冷凝器，回流搅拌并控制反应温度时用三颈瓶。

4. 蒸馏操作需用蒸馏瓶，减压蒸馏采用减压蒸馏瓶（克氏蒸馏头接在圆底烧瓶上）。被蒸馏物的沸点低于 130°C 时用直型冷凝器，高于 130°C 时用空气冷凝器。

5. 选择温度计，一般根据反应温度选用高于反应温度 10°C 、 20°C 的温度计，水银温度计适用于测量 -30°C ~ 300°C 的物质。温度低于 -30°C 时常内装有机液体的低温温度计（因水银会凝固）。

四、有机化学实验室常用设备及使用

（一）加热

一般情况下，化学反应的速度随温度的升高而加快。大体上反应温度每升高 10°C ，反应速度就会增加一倍。此外，有机化学实验的许多基本操作如回流、蒸馏、溶解、重结晶、熔融等都需要加热。实验室常用的加热器具有煤气灯、酒精灯、电热套和封闭电炉等。但玻璃仪器一般很少用火焰直接加热，为了保证加热均匀和操作安全，经常选用合适的热浴来进行间接加热。

1. **水浴** 水浴是最安全和方便的热源， 100°C 以下的反应或后处理大多可用水浴加热。恒温水箱如图 3-16 所示。

2. **电加热套（电热套）** 电加热套是由玻璃纤维包裹电热丝编织而成的，外接调压变压器以调节加热温度，主要作为回流加热的热源。用电加热套对有机反应加热或蒸馏有机物时，不易引起火灾，热效率高，加热温度可用与之相连的调压变压器控制，是有机实验中常用的一种比较安全的加热装置。但一种规格加热器只适用于一定容积的烧瓶，故需配备几种尺寸的加热套（图 3-17）。用电加热套加热时必须注意温度控制，稍微疏忽就会使升温过高而影响反应。

3. **油浴** 用油作传热介质，加热范围为 100°C ~ 250°C 。油浴所能达到的最高温度取决于所用油的品种，实验室常用的油有植物油（ 200°C ）、液体石蜡（ 220°C ）、白矿油（ 280°C ）等。油浴优点是使用方便、安全，容器内的反应物受热均匀，加热温度范围广，反应物的温度一般应低于油浴液 20°C 。但用油浴加热要注意安全，防止溅入水滴。

4. **红外灯** 红外灯适用于加热较低温度的反应，亦比较安全。



图 3-16 恒温水箱



图 3-17 电加热套

5. 砂浴 当加热温度在 250℃ ~350℃时应采用砂浴。但由于砂浴温度分布不均匀,且传热慢,温度上升慢,散热快,不易控制,所以使用范围有限。

6. 盐浴 用铁锅装等量比的硝酸钾及硝酸钠混合物作传热介质即为盐浴。适用温度范围为 220℃ ~680℃。注意盐浴中切勿溅入水。用过的盐浴冷却后保存于干燥器中。

(二) 冷却

根据一些实验对低温的要求,在操作中需使用制冷剂。以下几种情况下应使用冷却剂:

1. 某些反应,其中间体在室温下是不稳定的,这时反应就应在特定的低温条件下进行,如重氮化反应,一般在 0℃ ~5℃下进行。
2. 反应放出大量的热,需要降温来控制反应速度。
3. 为了降低固体物质在溶剂中的溶解度,以加速结晶的析出。
4. 为了减少损失,把一些沸点很低的有机物冷却。
5. 高度真空蒸馏装置。

低于室温的反应、分离和提纯等可用水浴、冰水浴、冰盐浴。液氮或干冰和溶剂的混合物则适用于极低温度进行的反应。在搅拌下将液氮慢慢倒入有机溶剂中直至形成油膏状即为所需冷却剂,在使用时可随时添加液氮以保持冷却温度。干冰和有机溶剂亦可配制成冷却剂,将干冰碎块加入溶剂中即可,操作时应经常添加干冰以保持冷却。常用的冷却剂见表 3-2。

表 3-2 常用冷却剂的组成及冷却温度

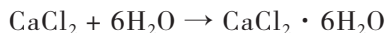
冷却剂	温度 (℃)	冷却剂	温度 (℃)
水冷或冰 - 水	0	液氮 - 甲苯	-95
水冰 (3 份) - 氯化钠 (1 份)	-20	干冰 - 乙醚	-100
干冰 - 四氯化碳	-30	液氮 - 乙醚	-116
液氮 - 氯苯	-45	液氮 - 异戊烷	-160
干冰 - 乙醇	-72	液氮	-196
干冰 - 丙酮	-78		

(三) 干燥与干燥剂的使用

干燥是常用的除去固体、液体或气体中少量水分或少量有机溶剂的方法。例如很多有机反应需要在绝对无水条件下进行,所用的原料及溶剂均应该是干燥的;某些化合物含有水分在加热时会发生变质,故在蒸馏或重结晶时也必须进行干燥;有机化合物在进行定性或定量分析、波谱分析之前均需经干燥才会有准确结果;某些有机化

物会与少量水形成共沸混合物或与水反应而影响产品纯度。因此，干燥是最常用而且十分重要的基本操作。

1. 干燥剂去水的基本原理 有机化合物的干燥方法可分为物理方法和化学方法两种。物理方法有：烘干、晾干、吸附、冷冻、分馏、共沸蒸馏等。近些年来，还常用离子交换树脂和分子筛等方法来进行干燥。化学方法是利用干燥剂脱水，根据脱水作用可分为两类：能与水可逆性结合，形成水合物，例如：



与水发生不可逆的化学反应，生成新的化合物，如五氧化二磷、氧化钙、金属钠分别与水反应生成磷酸、氢氧化钙和氢氧化钠。

2. 气体的干燥 要除去气体中的水，可使其通过充满无水氯化钙或固体氢氧化钾的干燥塔，或者通过装有浓硫酸的洗瓶，气体干燥装置如图 3-18 所示。

为了防止空气中的潮气进入反应系统中，在可能的空气入口处需要装上填了干燥剂的干燥管。常用的干燥剂为无水氯化钙。它容易吸收水分，但吸水后会结成块状将干燥管堵塞。故干燥管每次用过后都应保存在干燥器中防止吸潮。如管中氯化钙已潮解，则需重新装管。

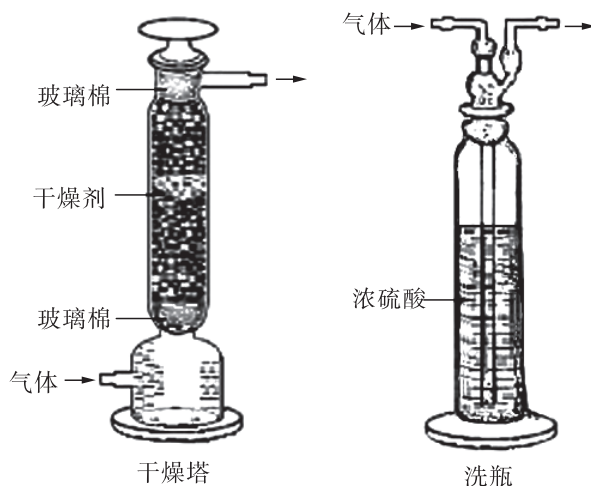


图 3-18 气体干燥装置

3. 固体有机化合物的干燥 重结晶得到的固体常带水分或有机溶剂，应根据化合物性质选择适当的方法进行干燥。

(1) 晾干 这是最简便的干燥方法。把要干燥的固体先放在瓷孔漏斗中的滤纸上，或在滤纸上面压干，然后张滤纸上面薄薄地摊开，用另一张滤纸覆盖起来，让它在空气中慢慢地晾干。

(2) 加热干燥 对于热稳定的固体化合物可以放在烘箱内或红外灯下干燥，加热

的温度切忌超过该固体的熔点，以免固体变色或分解，如需要则在真空恒温干燥箱中干燥。

干燥器干燥：对于易吸湿或较高温度下干燥时会发生分解或变色的固体化合物可用干燥器干燥，干燥器有普通干燥器、真空干燥器等，如图 3-19 所示常用干燥器。

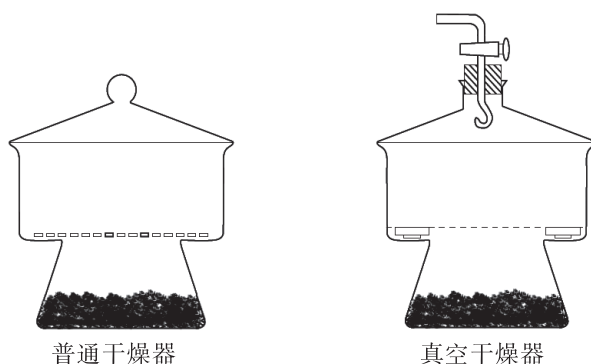


图 3-19 常用干燥器

4. 液体有机化合物的干燥 液体有机化合物的干燥在锥形瓶中进行，干燥前要尽可能把有机化合物中的水分除去，加入干燥剂后，振荡片刻，静置一定时间，至澄清为止，过滤后，进行蒸馏精制。

(1) 干燥剂去水

①干燥剂的选择：液体有机化合物的干燥，通常是用干燥剂直接与其接触，因此干燥剂与被干燥的液体有机化合物不能发生化学反应，包括溶解、配位、缔合和催化等，例如酸性物质不能使用碱性干燥剂，而碱性物质则不能使用酸性干燥剂。常用的干燥剂见表 3-3。当选用与水结合生成水合物的干燥剂时，必须考虑干燥剂的吸水容量和

表 3-3 各类液体有机化合物常用的干燥剂

液体有机化合物	干燥剂
烃	CaCl_2 、 Na 、 P_2O_5
卤代烃	CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 P_2O_5
醇	K_2CO_3 、 MgSO_4 、 CaO 、 Na_2SO_4
醚	CaCl_2 、 Na 、 P_2O_5
醛	MgSO_4 、 Na_2SO_4
酮	K_2CO_3 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4
酸、酚	MgSO_4 、 Na_2SO_4
酯	MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2CO_3
胺	KOH 、 NaOH 、 K_2CO_3 、 CaO
硝基化合物	CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4

干燥效能。吸水容量是指单位质量干燥剂所吸收的水量，干燥效能指达到平衡时液体被干燥的程度，例如，无水硫酸钠可形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，即 1g Na_2SO_4 最多能吸 1.27g 水，其吸收水容量为 1.27，但其水化物的水蒸气压也较大（25℃时为 255.98Pa），故干燥效能差。氯化钙能形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其吸水容量为 0.97，此水化物在 25℃水蒸气压为 39.99Pa，故无水氯化钙的吸水容量虽然较小，但干燥效能强，所以干燥操作时应根据除去水分的要求而选择合适的干燥剂。通常与水结合生成水合物的干燥剂形成水合物需要一定的平衡时间，所以，加入干燥剂后必须放置一段时间才能达到脱水的效果。已吸水的干燥剂受热后又会脱水，其蒸汽压随着温度的升高而增加，所以，对已干燥的液体在蒸馏之前必须把干燥剂滤去。

②干燥剂的用量：掌握好干燥剂的用量是很重要的。若用量不足，则不可能达到干燥的目的；若用量太多，则由于干燥剂的吸附而造成液体的损失。以乙醚为例，水在乙醚中的溶解度在室温时为 1%~1.5%，若用无水氯化钙来干燥 100ml 含水的乙醚时，全部转变成 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其吸水容量 0.97，也就是说 1g 无水氯化钙大约可以吸收 0.97g 水，这样，无水氯化钙的理论用量至少要 1g，而实际上远远超过 1g，这是因为醚层中还有悬浮的微细水滴，其次形成高水化物的时间需要很长，往往不可能达到应有的吸水容量，故实际投入的无水氯化钙的量是大大超过理论用量的，常需用 7~10g 无水氯化钙。实际操作时，一般投入少量干燥剂到液体中，进行振摇，如出现干燥剂附着器壁或相互黏结时，则说明干燥剂用量不够，应再添加干燥剂；如投入干燥剂后出现水相，必须用吸管把水吸干，然后再添加新的干燥剂。干燥前，液体呈浑浊状，经干燥后变成澄清，这可简单地作为水分基本除去的标志。一般干燥剂的用量为每 10 毫升液体需 0.5~1g。

（2）分子筛去水 分子筛是一种含水硅铝酸盐的晶体，把它加热至一定的温度，水分子就可被脱去，而晶体内部就形成许多孔穴。在用分子筛干燥有机溶剂时，水分子就可进入这些孔穴而达到干燥的目的（水分子的直径为 3\AA ，分子直径最小的有机化合物甲烷的分子直径为 4.9\AA ）。吸附了水分子的分子筛可加热至 350℃以上使水分子解吸，然后重新使用。新的分子筛使用前必须先活化脱水（温度为 $550^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，常压下加热 1 小时，待温度降至 200℃后立即取出放入干燥器内备用）。如果有机溶剂含水较多，应先用其他干燥剂先脱水，剩下微量的水分再用分子筛脱水。

（3）分馏及共沸去水 采用分馏和生成共沸混合物的方法除去少量水分。

（四）气流烘干器和干燥箱

气流烘干器（气流干燥器）是一种用于快速烘干仪器的设备，如图 3-20 所示。使用时，将仪器洗净，甩掉多余的水分后倒置在烘干器的多孔金属管上，注意调节热空气的温度，仪器烘干后，再调冷气使仪器逐渐冷却，方可取用，气流烘干器不宜长时间加热。

干燥箱是用来干燥玻璃仪器和无腐蚀性、加热不分解的药品的常用设备。实验室常用的干燥箱有普通干燥箱、恒温鼓风干燥箱、真空干燥箱、红外干燥箱等,如图3-21所示。干燥箱的温度可通过电压调节控制,有腐蚀性、挥发性易燃物以及有机溶剂清洗过的玻璃仪器不能放入干燥箱,以免腐蚀设备、引起火灾或发生爆炸。



图 3-20 气流烘干机



真空干燥箱



恒温鼓风干燥箱

图 3-21 常用干燥箱

（五）旋转蒸发仪

旋转蒸发仪主要用于连续蒸馏大量溶剂,尤其对萃取液的浓缩和色谱分离时的接收液的蒸馏。

有机化学实验中常常需要除去溶剂(浓缩)。常压蒸馏可以除去溶剂,但只适用于一些沸点较低的溶剂,如乙醚、丙酮、氯仿等。沸点较高的溶剂一般用减压浓缩除去,此法不但速度快,而且蒸馏时温度低可避免产物分解或颜色变深。

减压浓缩常用的设备是旋转蒸发仪,如图3-22所示。这种仪器使用方便,效率高,可以连续进料,除去溶剂后的产物均匀地聚集在瓶的底部。旋转蒸发仪运转时蒸馏瓶应始终浸在热浴的浅表层内。这样在浓缩过程中溶液不会爆沸,同时可加快蒸发速度。

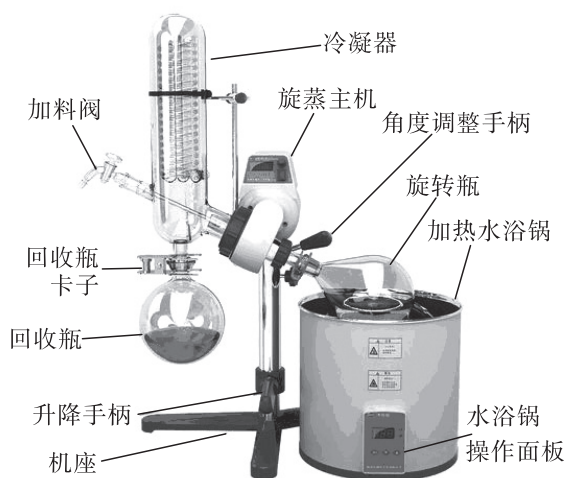


图 3-22 旋转蒸发仪

（六）搅拌器

常用的搅拌器有电动机械搅拌器和磁力搅拌器，如图 3-23 所示。电动搅拌器在有机化学实验中用得比较多。电动机械搅拌器通过调速电机带动搅拌棒实现搅拌，用于黏度大或含有固体的反应体系的混合。使用此种搅拌器时应注意接上地线，不能超负荷，要经常保持电动搅拌器的清洁，防潮、防腐蚀，并要保持轴承转动平滑。磁力搅拌器是利用搅拌器内旋转磁场驱使反应容器内的搅拌子转动，从而达到搅拌的目的，同时可以加热、调速。磁力搅拌器适用于体积小、黏度低、密闭体系的混合过程。

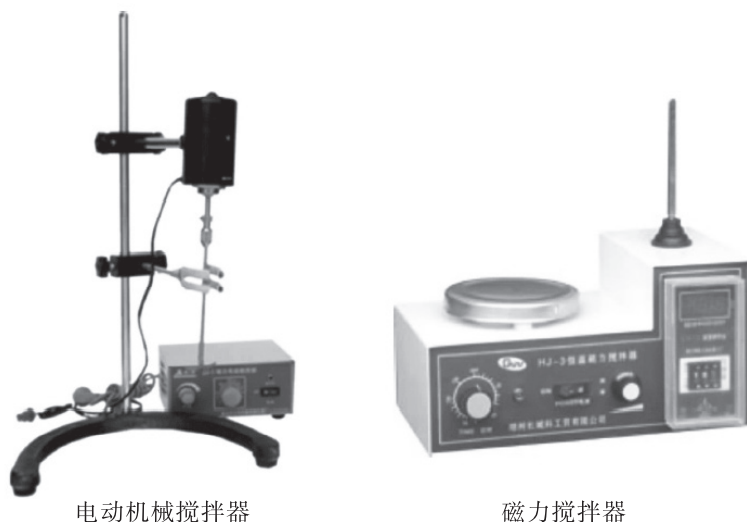


图 3-23 常用搅拌器

（七）调压变压器

调压变压器是调节电源电压的一种装置，其主要用途是通过调节电压来调节电炉、电热套等的加热温度或搅拌器的转动速度等。

使用调压变压器时要注意接好地线，输入端与输出端不能接错，不要超负荷。在调节电压时要缓慢均匀，实验结束后要旋转到零，拔去电源，保持变压器的干燥清洁。

（八）循环水多用真空泵

循环水多用真空泵是以循环水作为流体，利用射流产生负压的原理而设计的一种新型多用真空泵，广泛用于蒸发、蒸馏、结晶、过滤、减压和升华等操作中。由于水可以循环使用，避免了直排水的现象，节水效果明显。因此，是实验室常用的减压设备，一般用于对真空度要求不高的减压体系中。图 3-24 为 SHB-Ⅲ 型循环水多用真空泵的外观示意图。使用时应注意：

1. 真空泵抽气口最好接一个缓冲瓶，以免停泵时，水被倒吸入反应瓶中，使反应失败。

2. 开泵前，应检查是否与体系接好，然后打开缓冲瓶上的旋塞。开泵后，用旋塞调至所需要的真空度。关泵时，先打开缓冲瓶上的旋塞，拆掉与体系的连接口，再关泵，切忌相反操作。

3. 应经常补充和更换水泵中的水，保持水泵的清洁，避免影响水泵真空度。

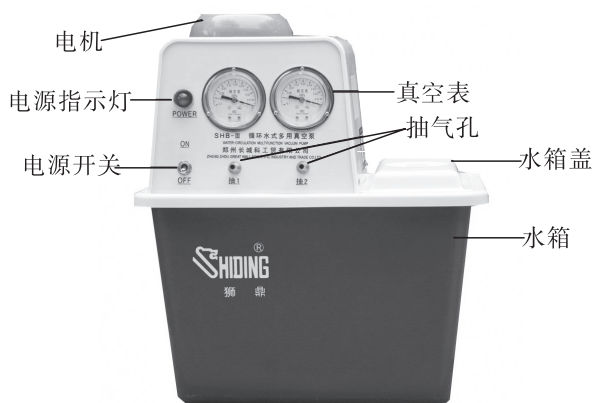


图 3-24 SHB-Ⅲ型循环水多用真空泵

(九) 油泵

油泵是实验室常用的减压设备，常在真空度要求较高的情况下使用。其效能由油泵的机械结构及泵油的好坏决定。一般使用精炼的高沸点矿物油作泵油。减压蒸馏的整个系统既要畅通又要密封，连接各种仪器应尽量靠近。所以在实验室内可用一个小推车，这样既便于移动，又不占用实验台面。

(十) 真空压力表

真空压力表常用来与水泵或油泵连接在一起使用，测量体系内的真空度。常用的压力表是水银压力计。在使用水银压力计时应注意：停泵时，先慢慢打开缓冲瓶上的放空阀，再关泵。否则，由于汞的密度较大 ($13.9\text{g}/\text{m}^3$)，在快速流动时，会冲破玻璃管，使汞喷出，造成污染。在拉出和推进泵车时，应注意保护水银压力计。

(十一) 微波合成仪

近年来，微波辐射技术在有机合成上应用日益广泛，通过微波辐射，反应物从分子内迅速升温，反应速率可提高几倍、几十倍甚至上千倍，同时由于微波为强电磁波，产生的微波等离子中常存在热力学得不到的高能态原子、分子和离子，因而可使一些热力学上不可能和难以发生的反应得以顺利进行。利用微波技术来进行有机合成，具有反应速度快，反应产率高等优点。图 3-25 是典型的微波合成反应器，该反应器主要由高精度温度传感器、不锈钢腔体、波导截止管、玻璃仪器和电磁搅拌转速调节旋钮等部件组成。

(十二) 超声波清洗仪

超声波对许多反应具有明显的促进作用，有些反应在一般条件下很难发生或需要催化剂方可进行，而在超声波辐射下可在较温和的条件下进行。超声波促进化学反应的机制还不十分清楚，一般认为并非是声场与反应物在分子水平上直接作用的简单结果，因为超声波能量很低，不足以引起分子中化学键的断裂，关键在于超声波是机械波，

作用于液体内部会形成肉眼很难观察到的微小气泡和空穴，即产生所谓的空穴效应。空化气泡的寿命约 0.1 微秒，空化气泡在爆炸瞬间可产生高约 1000K 和 1000MPa 的局部高温高压，从而引起分子的热离解、离子化或产生自由基，引起化学反应。图 3-26 为实验室常用的超声波清洗仪。



图 3-25 微波合成反应器



图 3-26 超声波清洗仪

(秦子平)

第四章 有机化学实验

第一节 基本操作实验

实验一 毛细管熔点测定法

一、实验目的

1. 掌握 毛细管的拉制方法和齐列管法测定熔点的操作方法。
2. 了解 齐列管法测定熔点的基本原理和熔点测定的意义——识别物质及定性检验物质的相对纯度。

二、实验原理

物质的熔点 (melting point, mp) 是指物质的固液两相在大气压下达成平衡时的温度。当温度高于熔点时, 所有的固相将全部转化为液相; 低于熔点时, 则由液相转变为固相。

纯粹的固态物质通常都有固定的熔点, 但在一定压力下, 固液两相之间的变化对温度是非常敏感的, 从开始熔化 (始熔) 至完全熔融 (全熔) 的温度范围 (也称熔程) 较小, 一般不超过 $0.5^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ 。若该物质含有杂质时, 则其熔点往往较纯粹物质的熔点低, 而且熔程也较大。因此, 熔点的测定常常可以用来识别和定性地检验物质的纯度。若测定熔点的样品为两种不同的有机物的混合物 (如肉桂酸和尿素), 它们各自的熔点均为 133°C , 但把它们等量混合, 再测其熔点, 则比 133°C 低得多, 而且熔程较大。这种现象叫作混合熔点下降, 这种实验叫作混合熔点实验, 是用来检验两种熔点相同或相近的有机物质是否为同一种物质的简便的物理方法。

本实验采用简便的毛细管法测定熔点, 实际上由此法测得的不是一个温度点, 而是熔化范围, 所得的结果也常高于真实的熔点, 但可作为一般纯度的鉴定。

三、仪器与药品

1. 仪器 齐列 (Thiele) 熔点测定管 (又称提氏管、b 形管), 水银温度计 (250°C), 酒精灯, 酒精喷灯, 已洗净烘干的 $\Phi=8\sim 10\text{mm}$ 软质薄壁玻璃管, 铁架台, 玻璃棒, 表面皿。

2. 药品 萘、 α -萘酚、苯甲酸、液体石蜡 (导热液), α -萘胺、 β -萘酚、水杨酸可供备用, 几种药品的物理常数见表 4-1。

表 4-1 几种有机化合物的物理常数

化合物名称	熔点 (°C)		
	文献值	实测值	
萘	80.2	80~82 (A.R.)	79~82 (C.P.)
α -萘酚	96	94~96 (C.P.)	
苯甲酸	122.4	121~123 (A.R.)	120~123 (C.P.)
α -萘胺	50	48~50 (C.P.)	
β -萘酚	122~123	120~122 (C.P.)	
水杨酸	158.3	158~160 (A.R.)	

注：A.R. 为分析纯；C.P. 为化学纯

仪器安装要求

1. 装好试料的熔点管用橡皮圈套附在温度计上，试料部分位于温度计水银球的中部。
2. 温度计用一个刻有沟槽的单孔塞固定在齐列管的中心轴线上，水银球的高度位于齐列管上、下两叉口中间。

实验步骤

1. 熔点管的制备

(1) 在拉好的毛细管中，截取 $\Phi = 1\sim 1.2\text{mm}$, $L = 70\sim 80\text{mm}$ 管壁均匀的部分（准备 3 支）。

(2) 封口 将毛细管的一端呈 45° 角置于小火边缘处，边旋转边加热，以使毛细管顶端受热均匀，直到顶端熔化为光亮小球，说明已经封好。

2. 填装样品 取 $0.1\sim 0.2\text{g}$ 样品，置于干净的表面皿中，用玻璃棒研成粉末，聚成小堆，将毛细管开口一端插入粉末堆中，样品便被挤入管中，再把开口一端向上，使其自由落下，使粉末落入管底，重复操作，直至样品高 $2\sim 3\text{mm}$ 为止，同时填充装样要均匀、结实。

3. 安装仪器 将齐列管夹在铁架台上，往其中装入液体石蜡至高出其上侧管 1cm 为宜。管口配一缺口单孔软木塞。把毛细管中下部用液体石蜡润湿后，将其紧附在温度计旁，样品部分应靠在温度计水银球的中部，见图 4-1。或用橡皮圈将毛细管紧固在温度计上。要注意使橡皮圈置于距液体石蜡 1cm 以上的位置。将黏附有毛细管的温度计小心地插入 b 形管中，插入的深度以水银球恰在 b 形管上、下两叉口中间位置。加热时火焰须与 b 形管的倾斜部分接触。

4. 熔点的测定 初始加热时，可按每分钟 $3^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 的速度升高温度。当温度升高至与待测样品的熔点相差 $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 时，减弱加热火焰，使温度缓慢而均匀地以每分钟 1°C 的速度上升。注意观察毛细管中样品的变化。当毛细管中样品开始塌落和有湿润现象，出现有小滴液体

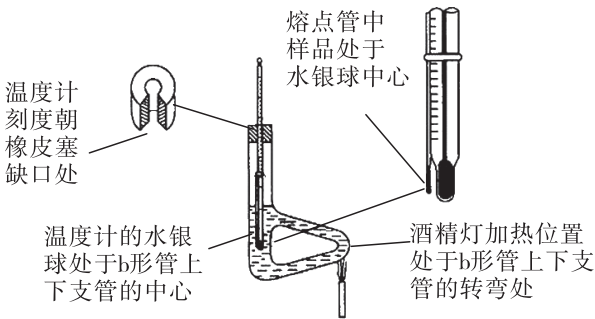


图 4-1 熔点测定装置图

体时为初熔（即初熔温度）和试样恰好完全熔融（即全熔温度），记下温度。由始熔到全熔的温度范围即为此样品的熔化范围，又称熔程。熔点测定，至少要有两次的重复数据。每一次测定必须用新的毛细管另装样品，不得将已测过熔点的毛细管冷却，使其中样品固化后再做第二次固定。因为有时某些化合物部分分解，有些经加热，会转变为具有不同熔点的其他结晶形式。注意，再次测定时，须等溶液冷却至低于此样品熔点的 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 时，才能开始。

升温速度是测得的熔点数据准确与否的关键，视样品的状况确定升温速度：

- （1）已知样 开始升温速度可快些（ $5^{\circ}\text{C} \sim 8^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ），距熔点 $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 时，升温速度 $1^{\circ}\text{C} \sim 2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ，愈接近熔点，升温速度愈慢，以 $0.5^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 为宜。
- （2）未知样 至少要测两次。第一次以 $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 左右的升温速度粗测，可得到一个近似的熔点；第二次开始时升温速度可快些，待达到比近似熔点低 10°C 时，改用小火，使温度以 $0.5^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的速度缓慢而均匀地上升。

5. 熔点的记录 应记录熔点管中刚有小滴液体出现（即初熔温度）和试料恰好完全熔融（即全熔温度）这两个温度点的读数。

数据记录及处理

熔点的测定结果见表 4-2。

表 4-2 熔点的测定结果

样品名称	测量次数	初熔温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	全熔温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	熔程	备注
	1				
	2				
	1				
	2				
	1				
	2				

知识拓展

导热液的选择（视所需温度而定）。

1. $< 140^{\circ}\text{C}$ 可用液体石蜡或甘油（药用液体石蜡可加热至 220°C 仍不变色）。

2. $> 140^{\circ}\text{C}$ 可用浓硫酸（温度超过 250°C ，浓硫酸发生白烟，妨碍温度的读数）。

注意：①用浓硫酸作导热液时要戴护目镜。

②浓硫酸变黑后可加一些硝酸钾晶体。

3. $> 250^{\circ}\text{C}$ 可用浓 H_2SO_4 和 K_2SO_4 的饱和溶液。

①浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 7 : 3$ （重量）可加热到 325°C 。

②浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 3 : 2$ （重量）可加热到 365°C 。

还可使用 H_3PO_4 （可加热到 300°C ）、硅油（可加热到 365°C ），但硅油价格较贵，实验室很少用。

注意事项

1. 熔点测定的关键是控制加热速度，一般是第一次快速加热，粗测化合物的熔点。进行第二次测定时，需待传热液温度降低到熔点以下约 30°C ，再取另一根样品毛细管进行测定。温度接近熔点，加热速度应尽量缓慢，一般升温速度不超过每分钟 1°C 。

2. 导热液的液位略高于齐列管上叉口即可。太少不能保证导热液的循环，太多又会使橡皮圈浸入溶液中而逐渐溶胀、溶解甚至碳化。

3. 记录时不能取初熔温度到全熔温度的平均值，即熔程为 $123^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ ，不可记录为 124°C 。

4. 若物质 120°C 时开始收缩， 121°C 开始出现液滴， 122°C 全部液化，熔程的记录应该是 $121^{\circ}\text{C} \sim 122^{\circ}\text{C}$ ，且不可把 120°C 收缩时的温度作为初熔温度。因为化合物在熔融前的瞬间会发生正常地软化和收缩，这种行为仅代表晶体结构的一种改变；某些物质在熔融前有“出汗”或者说是放出结晶溶剂的倾向，这种改变也不是熔融的开始。熔融的开始仍然以看到第一滴液体为准。

5. 有些化合物在熔融的同时发生分解，这种分解通常显示为样品变色。该分解点经常作为一个可信赖的物理性质来代替实际的熔点。

思考题

1. 已测得甲、乙两样品的熔点均为 130°C ，将它们以任何比例混合后测得的熔点仍为 130°C ，这说明什么？

2. 加热的快慢为什么会影响熔点？在什么情况下加热可以快一些？什么情况下加热则要慢一些？如果样品混合不均匀会产生什么不良结果？

3. 是否可以用第一次熔点测定时已用过的毛细管再做第二次测定呢？为什么？

(蒙衍强)

实验二 蒸馏及沸点测定

实验目的

1. **掌握** 普通蒸馏（常量法测定沸点）、微量法测定沸点的基本操作，微量法测定沸点的原理和方法。

2. **了解** 蒸馏和沸点测定的基本原理和意义，液体有机化合物的分离和提纯及通过沸点测定鉴别液体有机化合物的纯度。

实验原理

蒸馏是分离和提纯液体有机物质的最常用方法之一。将液体加热沸腾，使液体变为蒸气，然后再使蒸气冷凝为液体，此过程称为蒸馏。在常压(101.3kPa)下进行的蒸馏，称为常压蒸馏。

当液态物质受热时，由于分子运动使其从液体表面逃逸出来，形成蒸气压。随着温度升高，蒸气压增大。当蒸气压与大气压相等时，液体沸腾，此时的温度称为该液体的沸点（boiling point, bp）。纯液态有机化合物在一定压力下具有固定沸点，其第一滴馏出液开始至蒸发完全时的温度范围称为沸程，也称沸点距。纯液态有机化合物沸点距很小（0.5℃~1.0℃），混合物则没有固定沸点，沸程也较长，故可通过蒸馏来测定液体的沸点和鉴别有机物纯度。具有固定沸点的液体不一定是纯净物，共沸混合物也具有固定沸点。蒸馏沸点差别较大（30℃以上）的混合液体时，沸点较低的先蒸出，较高的随后蒸出，不挥发的留在蒸馏器内，可达到分离和提纯目的。沸点相近的有机物，蒸汽压也近于相等。因此，不能用蒸馏法分离，但可用分馏法分离；对于沸点高、受热易分解的物质，可用减压蒸馏或水蒸气蒸馏来分离提纯。

用蒸馏法测定沸点的方法叫常量法，此法用量较大，要10ml以上。若样品不多时，可采用微量法，但微量法只适用于测定纯液体的沸点。

将一支毛细管一端封口，一端开口向下插入到盛有待测液体的沸点管中。在最初受热时，毛细管内的空气受热膨胀逸出毛细管外，形成小气泡。继续加热，若液体受热温度超过其沸点时，此时毛细管内的蒸气压大于外界施于液面总压力，则有一连串气泡逸出。此时停止加热，毛细管内的蒸气压会降低、气泡减少。当气泡不再冒出，而液体将要压进毛细管内的瞬间，此刻毛细管内的待测液体的蒸气压与外界压力正好相等，所测的温度即为该液体的沸点。

本实验用常量法测定工业乙醇的沸点，用微量法测定丙酮的沸点。

仪器与药品

1. 仪器 蒸馏烧瓶（100ml），直型冷凝管（1支），接引管（1支），锥形瓶（2个），温度计套管（1支），100℃温度计（1支），沸点管（1套），小试管（1支）。

2. 药品 工业酒精，丙酮（A.R.）（表4-3）。

表 4-3 主要药品及其物理常数

化合物名称	熔点（℃）	沸点（℃）	密度（ d_4^{20} ）	溶解度（g/100g 水）
乙醇	-114	78.3	0.789	∞
丙酮	-94.9	56.53	0.7845	∞

实验步骤

一、蒸馏（常量法测定沸点）

1. 仪器的安装 安装的顺序从热源开始，按自下而上、自左至右的方法，高度以热源为准。将蒸馏烧瓶固定在铁架台上，铁夹夹在蒸馏烧瓶支管上部的瓶颈处位置，温度计通过塞子插入瓶颈，使其水银球的上限位置与蒸馏烧瓶的支管的下限在同一水平上，另一铁架台固定冷凝管的中部，使冷凝管与蒸馏烧瓶支管紧密相接，靠近接液管一端的冷凝管进水口接自来水，注意接液管直接插入接收器的锥形瓶中，装置不能密封。完整的仪器装置见图4-2。安装过程中要特别注意：各仪器接口处要密封；铁夹以夹住仪器又能轻微转动为宜。不可让铁夹的铁柄接触到玻璃仪器，以防损坏仪器；整个装置安装好后要做到端正，使之从正面和侧面观察，全套仪器的各部分都在同一平面。

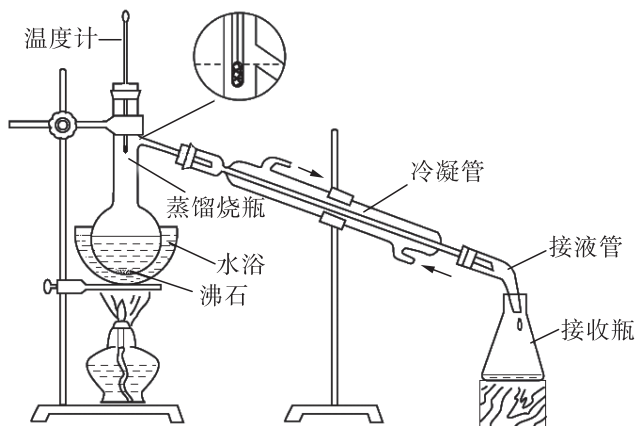


图 4-2 蒸馏装置

2. 加料 将工业酒精溶液 60ml 通过长颈漏斗倒入圆底烧瓶中, 再加入 2~3 粒沸石, 以防止液体暴沸, 使沸腾保持平稳。

3. 加热

(1) 全面仔细检查整套装置, 接通冷凝水后, 开始加热。注意观察蒸馏瓶中的现象和温度计读数的变化。当液体逐渐沸腾, 蒸气逐渐上升, 当蒸气的顶端到达温度计水银球时, 温度急剧上升。水银球上出现液滴时, 随即会出现第一滴馏出液, 蒸馏开始。在达到待蒸馏物沸点之前, 常有少量低沸点液体先蒸出, 称为前馏分。温度趋于稳定后, 更换一只洁净的、干燥的锥形瓶, 此时收集的就是较纯的物质。

(2) 蒸馏过程中, 应严格控制加热, 调节蒸馏速度, 以从冷凝管流出液滴的速度 1~2 滴 / 秒为宜, 整个蒸馏过程中应使水银球处于被冷凝液包裹状态。此时的温度为液体与蒸气平衡时的温度, 温度计的读数即为液体的沸点。

若维持原来的水浴温度 (或加热), 温度计读数突然下降, 即可停止加热。即使液体中杂质很少, 温度计的读数不出现变化时, 也不应将瓶内的液体蒸干, 以免发生意外; 当蒸馏瓶内只剩下少量 (约 1ml) 液体时, 停止加热。

4. 收集馏出液, 记录相关数据 收集前馏分, 开始记录温度。当液体达到沸点时, 温度计读数稳定后, 另换接收器收集记录下各馏分的温度和体积。95% 乙醇馏分应为 77℃ ~79℃。在保持加热程度的情况下, 不再有馏分出来且温度突然下降时, 立即停止加热。记下最后一滴液体进入接收器时的温度。关冷凝水, 根据所收集各馏分的量, 计算回收率。

5. 蒸馏结束 先停止加热, 再停止通水, 拆下仪器。拆除仪器的顺序与装配仪器顺序相反。

二、微量法测定沸点

1. 仪器的安装

(1) 取两根适当长短的毛细管, 呈 45° 角在小火焰的边缘加热, 并不断转动, 使其融化、端口封闭。

(2) 在一支洁净的小试管 (沸点管) 中加入几滴待测丙酮液体样品, 其液柱高度为 6~8mm, 将上面制成的一根毛细管倒置在沸点管中, 使开口端浸入样品。将小试管用橡皮圈固定在温度计旁, 并注意使管中液体中点与温度计水银球中点在同一水平线上, 见图 4-3a。

(3) 将沸点管固定在温度计上, 置于 b 形管中, 安装要求与熔点测定相同, 见图 4-3b。

2. 加热 用酒精灯加热, 随着温度的升高, 因气体膨胀, 在毛细管口会有小气泡逸出, 随温度上升, 气泡冒出速度逐渐加快, 当温度稍微超过该液体沸点时, 有一连

串的小气泡冒出。此时，停止加热。见图 4-3b 微量法测定沸点装置。

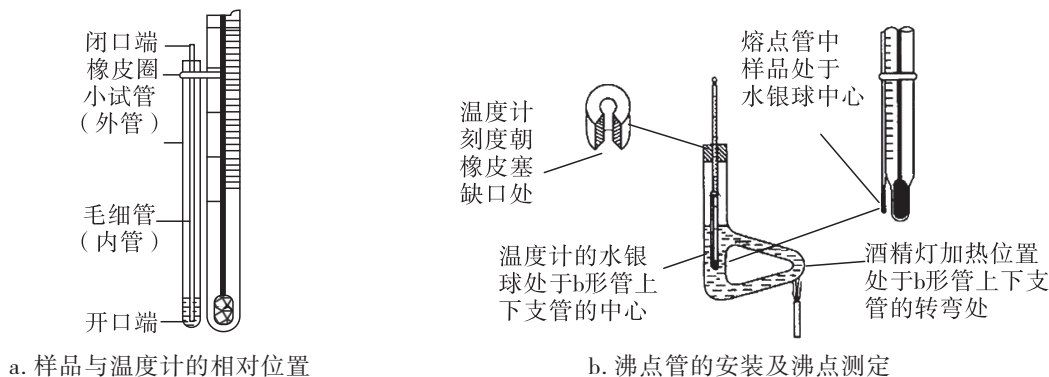


图 4-3 微量法测定沸点装置

3. 沸点、温度的记录 当最后一个气泡恰要停止逸出而液体将要缩入毛细管内的瞬间，表示毛细管内的蒸汽压与外界压力相等，此时记录下温度计上所示温度，即为沸点。待温度下降 20°C ~ 30°C ，更换一根毛细管，重复上述操作测定沸点，记录读数，取平均值，两次测定数据不应超出 2°C 。

数据记录及处理

乙醇蒸馏实验数据见表 4-4。

表 4-4 乙醇蒸馏实验数据

性状	沸程 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸馏前体积 (ml)	蒸馏后体积 (ml)	回收率 (%)

注意事项

1. 应该根据被蒸馏物的量选择适宜的蒸馏烧瓶。一般情况下，蒸馏物的体积占蒸馏瓶体积的 $1/2 \sim 2/3$ 。
2. 蒸馏法只能提纯到 95 % 的乙醇，因为乙醇和水形成恒沸化合物（沸点 78.1°C ），若要制得无水乙醇，需用生石灰、金属钠或镁条法等化学方法。
3. 接通冷凝水应从下口入水、上口出水，方可达到最好的冷凝效果。
4. 加热记录温度时，热源温度不能太高或太低。太高会在圆底烧瓶中出现过热现象，使温度计读数偏高；太低，温度及水银球周围蒸汽短时中断，使温度计读数偏低或不规则。

思考题

1. 常量法蒸馏与微量法测沸点个适用于那些情况？在高原地区蒸馏时，对沸点是否有影响？偏低还是偏高？

2. 蒸馏时加入沸石的作用是什么？如果蒸馏前忘记加入沸石，能否立即将沸石加至将近沸腾的液体中？当重新进行蒸馏时，用过的沸石能否继续使用？

3. 如果液体有一恒定沸点，能否认为是纯物质？液体中含有水分，一般引起沸点上升还是下降？

（蒙衍强）

实验三 减压蒸馏

实验目的

1. 掌握 减压蒸馏仪器的安装和操作方法。
2. 了解 减压蒸馏的原理与应用范围。

实验原理

液体有机化合物的分离或提纯，常用蒸馏法处理。蒸馏法分常压蒸馏和减压蒸馏等方法。

液体的沸点是指它的蒸汽压等于外界大气压时的温度，所以液体沸腾的温度是随外界大气压力的降低而降低的。不少有机化合物，特别是高沸点的有机化合物，在常压下蒸馏往往未达沸点前已受热分解、氧化或聚合，因此有必要在较低温度下进行蒸馏。

减压蒸馏时物质的沸点与压力有关。对于一般的高沸点有机物，当压力降低到 2.67kPa (20mmHg) 时，其沸点要比常压下的沸点低 100℃~120℃。当减压蒸馏在 1.33~3.33kPa (10~25mmHg) 进行时，大体上压力每相差 0.133kPa (1mmHg)，沸点约相差 1℃。当要进行减压蒸馏时，预先粗略地估计出相应的沸点，对具体操作和选择合适的温度计与热浴都有一定的参考价值。

由于液体的沸点和外界压力有关，外界压力降低，液体的沸点也降低，这种在降低压力下进行蒸馏的操作叫作减压蒸馏（又叫真空蒸馏）。

减压蒸馏是分离提纯沸点较高或稳定性较差的液体有机物的重要方法。

仪器与药品

1. 仪器 克氏蒸馏瓶（100ml）、毛细管、温度计、冷凝管、多尾接液管、接收瓶（小圆底烧瓶）、安全瓶、减压泵、冷阱、吸收塔、压力计等。
2. 药品 苯甲醇（C.P.）（表 4-5）。

表 4-5 主要药品及其物理常数

药品名称	摩尔质量 (g/mol)	熔点 /℃	沸点 (℃ /kPa)	密度 (d_4^{20})	溶解度
苯甲醇	108.14	-15.3	205.4/101.325	1.045 35	稍溶于水
			102.7/5.0		
			96.8/4.0		
			89.5/3.0		
			79.6/2.0		

实验步骤

1. 减压蒸馏装置及安装 减压蒸馏装置如图 4-4 所示, 整个系统由蒸馏、保护和测压、抽气减压等三部分组成。

(1) 蒸馏装置 减压蒸馏瓶(克氏蒸馏瓶), 具有两个颈, 一颈插入温度计, 其水银球应较支管低 1~2mm; 另一颈插入一根末端拉成毛细管的玻璃管, 毛细管浸入液体, 距瓶底 1~2mm, 毛细管上端套有橡皮管及螺旋夹, 以便在减压时有极少量空气进入液体, 使蒸馏平稳进行。为避免橡皮管黏附, 可在其中插一细的金属丝。接收瓶用圆底烧瓶或抽滤瓶, 蒸馏时若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏, 可用两尾或多尾的接液管。

(2) 减压(抽气)装置 减压可用水泵, 若要求真空度高时可用油泵, 但要有防止油泵被腐蚀的保护装置。水银压力计用来测量减压系统的压力, 封闭式水银压力计, 两臂液面高度之差即为系统中的真空度, 以 mmHg 单位表示。在泵前或吸收瓶间要装上一个安全瓶, 瓶上的活塞供调节系统压力及放气之用, 并可防止水泵水压骤然下降, 水倒流入接收瓶中。

减压装置的整个系统必须保持密封不漏气。

(3) 保护和测压装置 由冷却阱、干燥吸收塔、压力计、安全瓶等组成, 主要防

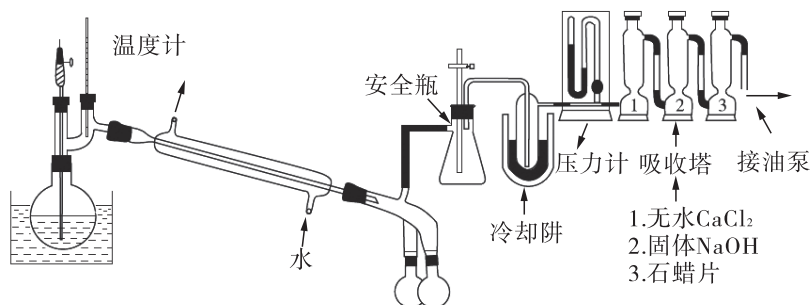


图 4-4 减压蒸馏装置

止挥发组分污染真空装置。测压主要的目的是指示真空度。

按照图 4-4 安装完各部分仪器后,检查装置的气密性:首先关闭安全瓶上的旋塞、拧紧蒸馏瓶上毛细管的螺旋夹子,用真空泵抽气,观察能否达到要求的真空度,如果真空保持情况良好,说明系统密封性好。然后慢慢旋开安全瓶上活塞,放入空气,直到内外压力相等。

2. 加样 将待蒸馏液体苯甲醇 40ml 通过长颈漏斗加于克氏蒸馏瓶中。将冷水通入冷凝管。

3. 调节真空度 旋紧毛细管上端的螺旋夹,然后开泵抽气,逐渐关闭安全瓶上的二通活塞。调节螺旋夹,使通入液体的空气泡细小均匀,并检查有无漏气,如不漏气,从压力计上观察系统所能达到的真空度。

4. 加热蒸馏 在系统调节好真空度后,开启冷凝水,选用适当的热浴(一般用油浴)加热蒸馏,蒸馏瓶圆球部至少应有 2/3 浸入油浴中,在油浴中放一温度计,控制油浴温度比待蒸液体的沸点高 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$,使馏出液的速度为每秒钟 1~2 滴为宜。在整个蒸馏过程中,都要密切注意温度计和真空计的读数,及时记录压力和相应的沸点值,根据要求收集不同馏分。通常起始馏出液比要收集的物质沸点低,这部分为前馏分,应另用接收器接收;在蒸至接近预期的温度时,只要旋转双叉尾接管,就可换个新接收瓶接收需要的馏分。

5. 蒸馏结束时,先移去热源,然后关闭压力计活塞,稍微旋开毛细管上的螺旋夹。逐渐旋开安全瓶上的活塞,使系统与大气相通。慢慢开启压力计的活塞(注意防止由于突然增大压力使压力计水银将玻管冲破),直至水银柱恢复到正常位置后,关好活塞,最后关上水泵或油泵。

4. 数据记录及处理

苯甲醇减压蒸馏实验数据见表 4-6。

表 4-6 苯甲醇减压蒸馏实验数据

性状	大气压力 (kPa) (mmHg)	蒸馏压力 (kPa) (mmHg)	沸程 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸馏前体积 (ml)	蒸馏后体积 (ml)	回收率 (%)

4. 注意事项

1. 正确安装仪器装置,特别注意整套装置的严密性。切忌不可使用有裂缝或薄壁的玻璃仪器。

2. 控制好加热,让蒸馏平稳进行。

3. 注意蒸馏开始和结束时的正确操作。

思考题

1. 怎样检查装置的气密性？
2. 什么叫减压蒸馏，它适用于那些物质？一般在什么情况下使用减压蒸馏？
3. 减压蒸馏由哪几部分组成？安装时应注意哪些事项？
4. 减压蒸馏时，先抽气后加热，结束时先停止加热后停止抽气，如果未按操作顺序进行操作，将会发生什么结果？

(李 森)

实验四 用升华法从茶叶中提取咖啡因

实验目的

1. 掌握 Soxhlet 提取器的使用方法。
2. 了解 升华的原理和方法。
3. 学会 常压升华和减压升华的操作方法，生物碱提取的原理和方法。

实验原理

茶叶和咖啡豆等植物组织中含有多种生物碱，咖啡碱又名咖啡因 (Caffeine) 为嘌呤族生物碱，有弱碱性。茶叶中含有 3%~5% 咖啡因。咖啡因可溶于热水，易溶于有机溶剂中，因此可以用有机溶剂从茶叶中提取。咖啡因熔点 236℃，120℃时显著升华，至 178℃时迅速升华，无水咖啡因的熔点为 235℃，故可用升华法提纯之。

升华是利用固体混合物的蒸气压或挥发度不同，将不纯净的固体化合物在固体熔点温度以下加热，利用产物蒸气压高，杂质蒸气压低的特点，使产物不经液体过程而直接气化，遇冷后固化，而杂质则不发生这个过程，而达到分离的目的。

升华有常压升华和减压升华，本实验可采用常压升华和减压升华两种方法提取咖啡因。

仪器与药品

1. 仪器 Soxhlet 提取器、直型冷凝管、指形冷凝管、蒸馏装置、量筒、烧杯、蒸发皿、升华装置、玻璃漏斗、水浴锅、电热套或沙浴、电炉、圆底烧瓶、减压装置等。
2. 药品 茶叶、乙醇、生石灰粉 (表 4-7)。

表 4-7 主要药品及产品物理常数

名称	相对分子质量	颜色形态	密度(d_{4}^{20})	熔点(℃)	沸点(℃)	折光率(n_D^{20})	溶解度		
							水	乙醇	乙醚
C ₂ H ₅ OH	46.07	无色液体	0.7893	-117.3	78.5	1.3611	∞	∞	∞
咖啡因	194.20	白色晶体	1.23	238	178 升华		微溶	微溶	不溶

实验步骤

1. 提取 称取 3g 茶叶，放入 Soxhlet 提取器的滤纸筒中，加入 40ml 95% 的乙醇，在圆底烧瓶中再加入 20ml 乙醇，水浴加热回流提取（图 4-5），直到提取液颜色较浅时为止，待冷凝液刚刚虹吸下去时，立即停止加热。稍冷后改成蒸馏装置，回收提取液中的大部分乙醇。

2. 常压升华提取咖啡因 把残液倾倒入蒸发皿中，拌入 1~1.5g 生石灰粉，与萃取液拌和成茶砂，在蒸汽浴上蒸干成粉状（不断搅拌，压碎块状物），最后将蒸发皿移至石棉网上用煤气灯焙炒片刻，务使水分全部除去。冷却后，擦去沾在边上的粉末，以免升华时污染



图 4-5 Soxhlet 提取装置

产物。在上述蒸发皿上盖一张刺有许多小孔且孔刺向上的滤纸，再在滤纸上罩一玻璃漏斗（图 4-6）。用砂浴小心加热升华。当滤纸上出现白色毛状结晶时，暂停加热，冷至 100℃ 左右，揭开漏斗和滤纸，仔细地把附在纸上及器皿周围的咖啡因用小刀刮下。称量所得的产物，计算产率和测其熔点。

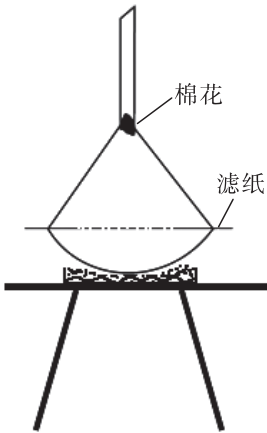


图 4-6 升华装置

3. 减压升华提取咖啡因 将放有茶叶提取液的蒸发皿在红外灯下烘烤，注意温度不宜太高，以免升华。待大部分溶剂被蒸发后成黏稠物。称取大约 2g 的氧化钙，研成粉末，拌入其中形成茶砂，再在红外灯下炒干，待用。

将样品放在圆底烧瓶中，按图 4-7 操作。将此装置放入电热套中缓慢加热，使固体在一定压力和温度下升华。

待产品全部升华后，先停止加热，打开安全瓶上的放空阀，缓慢通大气，再关掉水泵开关，取出指形冷凝管将

将放有茶叶提取液的蒸发皿在红外灯下烘烤，注意温度不宜太高，以免升华。待大部分溶剂被蒸发后成黏稠物。称取大约 2g 的氧化钙，研成粉末，拌入其中形成茶砂，再在红外灯下炒干，待用。

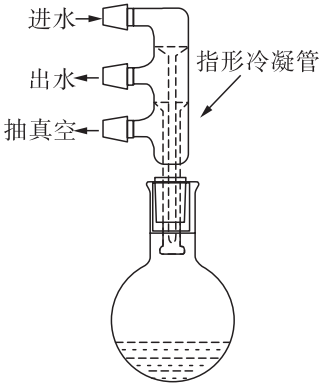


图 4-7 减压升华装置

产品刮下来，称重，计算产率，测其熔点。

纯的咖啡因为无色针状晶体，熔点为 $234^{\circ}\text{C} \sim 237^{\circ}\text{C}$ 。

十 注意事项

1. 萃取液和生石灰焙炒时，务使溶剂全部除去，若不除净，在下一步加热升华时在漏斗内会出现水珠。若遇此情况，则用滤纸迅速擦干漏斗内的水珠并继续升华。

2. 在升华过程中，始终都须严格控制温度，温度太高会使被烘物冒烟炭化，导致产品不纯和损失。

3. 减压升华制样品时，注意控制温度不要太高，在 $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 即可。如温度太高会使产品提前升华；所制成的茶砂一定要烘干，否则会使升华后的咖啡因再次被溶解；加热时使温度缓慢上升，并且不能太高，可参考咖啡因的熔点控制真空泵和温度。

十 思考题

1. 用升华法提纯固体有什么优点和局限性？
2. 提纯咖啡因时加氧化钙的目的是什么？
3. 简述减压升华的操作过程。

(石灵高)

实验五 连续萃取法提取茶叶中的咖啡因

十 实验目的

1. 掌握 连续萃取的方法。
2. 熟悉 索氏提取器的使用方法。
3. 了解 利用萃取法从茶叶中提取咖啡因的方法和原理。

十 实验原理

茶叶中除含有 $1\% \sim 5\%$ 的咖啡因外，还含有纤维素、鞣酸、茶碱、色素和蛋白质等物质。

咖啡因易溶于氯仿，乙醇等溶剂中。为提取茶叶中的咖啡因，可利用适当的溶剂（如乙醇、氯仿等）在索氏提取器中连续萃取，然后蒸出溶剂，即得粗咖啡因。

索氏提取器是利用溶剂回流和虹吸原理，使固体物质每一次都能为纯的溶剂所萃取，所以萃取效率较高。当溶剂沸腾后，蒸汽通过导气管上升，冷凝为液体滴入提取器中。当液面超过虹吸管上端后，发生虹吸现象，回流入烧瓶，因此可萃取出溶于溶剂的部分物质。利用溶剂回流和虹吸作用，使固体中的可溶物富集到烧瓶内。

✚ 仪器与药品

1. 仪器 索氏提取器、球形冷凝管、蒸馏装置、蒸发皿、量筒、烧杯等。
2. 药品 市售茶叶、乙醇。

✚ 实验步骤

1. 按图 4-8 装好索氏提取装置。
2. 称取 10g 茶叶，略加粉碎，用滤纸包好，放入索氏提取器的套筒中。从索氏提取器的上口，加入 80ml 乙醇。
3. 加沸石，水浴加热进行回流提取。直到提取液颜色较浅，待提取液刚刚虹吸下去时，停止加热。
4. 将索氏提取装置改为蒸馏装置，把烧瓶中提取液中的大部分乙醇蒸出，停止加热。把烧瓶中剩余的液体倒入蒸发皿中，晾干，即得从茶叶中提取的咖啡因粗品，称重，计算产率。



图 4-8 索氏提取装置图

✚ 注意事项

1. 索氏提取器的虹吸管极易折断，取拿、装置仪器时须格外小心。
2. 滤纸套大小要合适，既要紧贴器壁，又能方便取放，其高度不得超过虹吸管；滤纸包茶叶时要严谨，防止漏出堵塞虹吸管。
3. 在提取过程中要注意温度的调节，随着提取过程的进行，瓶内的液体会减少，当提取出来的溶质较多时，温度过高会使溶质在瓶壁上结垢或炭化。
4. 蒸馏时，瓶中乙醇不可蒸得过干，当剩余约 15ml 溶液时，停止加热；否则会导致溶液黏度大，转移时提取物损失多。

✚ 思考题

1. 从茶叶中提取得到的咖啡因有绿色光泽，为什么？
2. 茶叶放入脂肪提取器中，为何要用滤纸包裹？
3. 除可用乙醇萃取咖啡因外，还可采用哪些溶剂萃取？
4. 咖啡因对人体有哪些作用？

(覃永余)

实验六 对氨基苯甲酸粗品的重结晶(常量法)

✚ 实验目的

1. 掌握 重结晶的操作方法及其原理，热过滤和抽滤操作。

2. 学会 有机固体化合物的提纯方法。

实验原理

固体有机化合物在溶剂中溶解度会随温度的变化而变化，一般情况下，温度升高溶解度增大，温度降低溶解度减少，利用这一性质，使化合物在高温下溶解在低温下析出结晶，由于化合物与杂质在溶剂中的溶解度不同，可以通过过滤将杂质除去，达到提纯精制的目的。

纯品对氨基苯甲酸是无色针状晶体，在空气中或光照下变为浅黄色，市售品常为淡棕黄色晶体。易溶于沸水，可溶于乙醇、乙醚、和冰醋酸，不溶于石油醚，微溶于水及苯。是两性物质，可溶于酸碱溶液中。

仪器与药品

1. 仪器 量筒、250ml 烧杯、布氏漏斗、抽滤瓶、热过滤漏斗等。
2. 药品 对氨基苯甲酸粗品（对氨基苯甲酸的熔点： 189°C ）。

实验步骤

1. 饱和溶液的制备 用天平称取 5g 对氨基苯甲酸粗品，放入 250ml 的烧杯，加入 50~60ml 的水，加热直至固体全部溶解，再加入大约 20ml 的水。
2. 脱色 在饱和溶液稍冷中加入适量的活性炭，加热煮沸 15~20 分钟进行脱色。
3. 热过滤 将热过滤滤纸折叠好备用，将烧杯和漏斗烘热，按图 4-9 装置仪器进行热过滤操作。操作要求：热仪器、热溶液、动作快。
4. 冷却结晶 热过滤完成后，让溶液自然冷却，当有少量晶体析出后，放入冷水或冰水中冷却，让晶体完全析出。待晶体全部析出后，按图 4-10 装置仪器进行抽滤并干燥结晶。

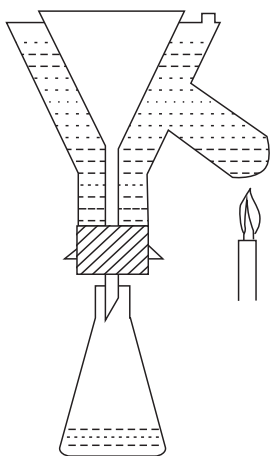


图 4-9 热过滤装置

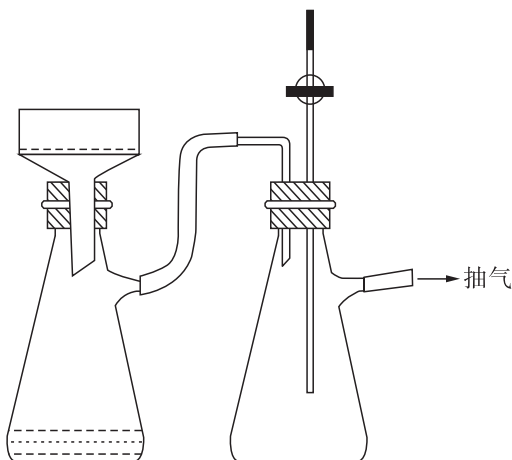


图 4-10 抽滤装置

5. 计算产率 样品干燥后，然后冷却，称重，计算回收率。
6. 熔点测定 对实验得到的纯品按实验一的仪器装置和操作步骤进行熔点测定。

十 注意事项

1. 脱色时，应适量加入活性炭，不要过多。
2. 热过滤时要注意安全，以免被烫伤。
3. 在热过滤的时候，如果晶体在滤纸上析出太多，应连滤纸一起重新加热溶解，再进行一次热过滤。
4. 用溶剂洗涤产品时，溶液用量不要太多，以免造成晶体损失。

十 思考题

1. 热过滤操作过程中为什么要求“热容器、热溶液、动作快”，不按操作要求进行有什么后果？
2. 简述重结晶的过程，该法中溶剂的选择需要满足什么条件？

（石灵高）

实验七 萘的升华

十 实验目的

1. 掌握 常压升华的方法。
2. 了解 升华的原理和方法。

十 实验原理

升华是提纯固体有机化合物方法之一。利用固体混合物的蒸气压或挥发度不同，将不纯净的固体化合物在固体熔点温度以下加热，利用产物蒸气压高，杂质蒸气压低的特点，使产物不经液体过程而直接气化，遇冷后固化，而杂质则不发生这个过程，从而达到分离的目的。

升华分为常压升华和减压升华，本实验采用常压升华。

萘为无色或白色有光泽的鳞片状单斜结晶，有温和芳香气味，粗萘有特殊的煤焦油样臭味；熔点 80.6°C ，沸点 219.9°C ；难溶于水，微溶于乙醇，易溶于醚及苯中。能挥发并易升华，能水蒸馏。与空气形成爆炸性混合物；爆炸极限 $0.9\% \sim 5.9\%$ （体积）。

十 仪器与药品

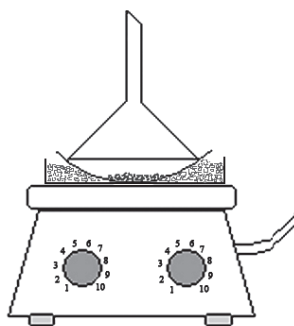
1. 仪器 电炉、沙浴、蒸发皿、漏斗等。
2. 药品 萘粗品。

实验步骤

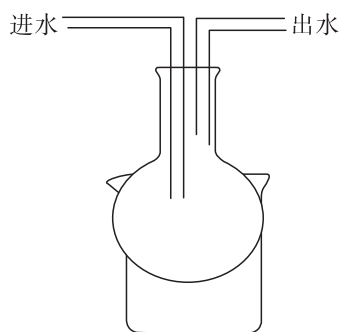
1. 按图 4-11a 安装实验仪器。
2. 称取 3g 干燥的粗萘，放入蒸发皿中，铺匀。取一大小合适的锥形漏斗，将颈口处用少量棉花堵住，以免蒸气外逸。
3. 选一张略大于漏斗底口的滤纸，在滤纸上扎一些小孔后盖在蒸发皿上。将蒸发皿放在沙浴上加温，在加热过程中应注意控制温度不超过 80°C ，使升华过程在熔点以下慢慢进行。当蒸气开始通过滤纸上升至漏斗中时，可以看到滤纸和漏斗壁上有晶体出现。如果晶体不能及时析出，可以漏斗外面用湿布冷却。
4. 待升华结束后，取出所得晶体，称重，计算产率。

注意事项

1. 升华温度一定要控制在固体化合物熔点以下。
2. 被升华的固体化合物一定要干燥，否则会影响升华后固体的凝结。
3. 滤纸上的孔要尽量大一些，以便蒸气上升时能顺利通过滤纸。
4. 如果升华固体样品的量较大时，可用图 4-11b 装置分批进行升华。



a. 实验仪器的安装



b. 升华过程

图 4-11 常压升华装置

思考题

1. 什么样的固体可用升华进行分离提纯？
2. 简述常压升华的操作过程。

(马冬冬)

实验八 萃取法分离苯甲酸和萘的混合物

实验目的

1. 掌握 萃取分离的原理，萃取分离的操作。
2. 了解 蒸馏乙醚的操作。

实验原理

常温下，苯甲酸、萘均为固体。萘不溶于水，易溶于无水乙醇、乙醚等有机溶剂。苯甲酸微溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，显酸性，可与碳酸钠作用生成苯甲酸钠，苯甲酸钠易溶于水。

将苯甲酸、萘混合物溶于乙醚后，加入碳酸钠水溶液，使苯甲酸生成苯甲酸钠。经乙醚-碳酸钠水溶液萃取后，乙醚层经洗涤、干燥、蒸馏得到萘；水层经酸化、过滤得到苯甲酸。从而达到分离的目的。

萃取，又称溶剂萃取或抽提，是利用组分在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度或分配系数不同，使组分不等地分配在两种溶剂中，然后通过两液相的分离，实现组分间的分离。

仪器与药品

1. 仪器 锥形瓶、分液漏斗、圆底烧瓶、直型冷凝管、表面皿、烧杯、量筒。
2. 药品 苯甲酸和萘的混合物、乙醚、1mol/L Na_2CO_3 、3mol/L HCl 、无水硫酸镁。

实验步骤

1. 称取 1g 苯甲酸和萘的混合物，置于一小锥形瓶中，加入 10ml 乙醚使其溶解，然后边搅拌边滴加约 10ml 1mol/L Na_2CO_3 溶液，使 pH 为 8~9。

将溶液移至一小分液漏斗中，静置，待溶液分层后，将下层水相放出，保存在一小烧杯中，待进一步处理。

2. 上层有机相用 10ml 水洗涤 2 遍，目的是将附着在有机物表面的碱性水溶液去除。具体做法是往分液漏斗中加入 10ml 水，充分摇振，放气，再放在铁架台上静置分层，将下层水相放入烧杯中。按此法重复一次。

3. 分液后，将乙醚层从分液漏斗上口倒入一个干燥小锥形瓶中，加入约 1g 无水硫酸镁干燥约 15 分钟（至溶液澄清），减压过滤。

4. 按图 4-12 装好乙醚蒸馏装置。将滤液转移至蒸馏瓶中，加入沸石，用 45℃~60℃ 水浴加热，蒸出乙醚，收集 34℃~38℃ 馏分（乙醚），将蒸馏瓶中剩余液

体倒在表面皿上，在红外灯下将溶剂烘烤除去，即得从混合物中分离的萘组分。

5. 水相逐滴加入 3mol/L HCl 溶液，使 pH 为 2 左右，进行减压过滤。用冷水洗涤滤纸上的固体，待抽干后转移到表面皿上。即得从混合物中分离的苯甲酸固体。

6. 待产品干燥后，分别称取萘、苯甲酸固体的质量，计算产率。

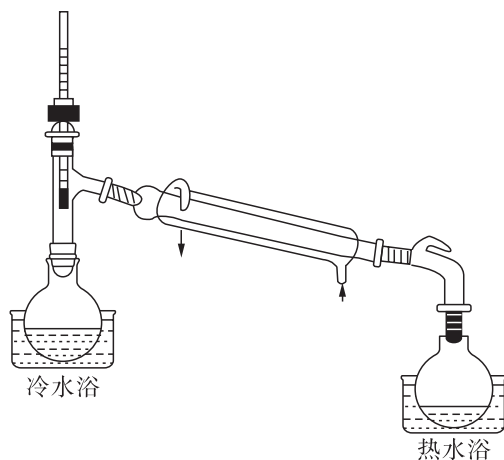


图 4-12 乙醚蒸馏装置

注意事项

1. 乙醚易挥发。在萃取操作过程中要及时放气。
2. 乙醚易燃，蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热可燃烧爆炸。应注意安全，实验室内不能有明火，并保持室内通风。
3. 用分液漏斗分液时，水层从下口放出，乙醚层从上口倒出。

思考题

1. 液液萃取的分离依据是什么？
2. 简述萃取分离对萃取剂的要求。
3. 何谓分配系数，分配系数与哪些因素有关？分配系数的大小对萃取效果有何影响？

(覃永余)

实验九 折射率的测定

实验目的

1. 掌握 用阿贝折射仪测定折射率的方法。
2. 学习 阿贝折射仪的使用方法及原理。

实验原理

折光率像沸点一样，是液体有机物最重要的物理常数之一。是衡量液体有机化合物纯度的一个更可靠的指标。利用折光率不仅可鉴定未知，且可确定沸点和结构相似的液体混合物的组成。液体折光率不但与结构和入射光的波长有关，也受到温度、压力等影响。但是，由于大气的变化对折光率的测定影响并不显著，所以通常表示折光

率时, 仅表明入射光线的波长和测定时的温度即可。例如, 入射光为钠的黄光(波长 589.3nm), 测定温度 20°C 时, 水的折射率为 1.3330 , 所以就表示为 $n_D^{20}=1.3330$ 。此处, n 表示折光率, D 代表钠光, 20 代表测定时的温度。折光率可以通过仪器精确测定, 常用的是阿贝折光仪。

仪器描述, 如图 4-13 所示阿贝折光仪结构图, 图 4-14 所示阿贝折光仪。

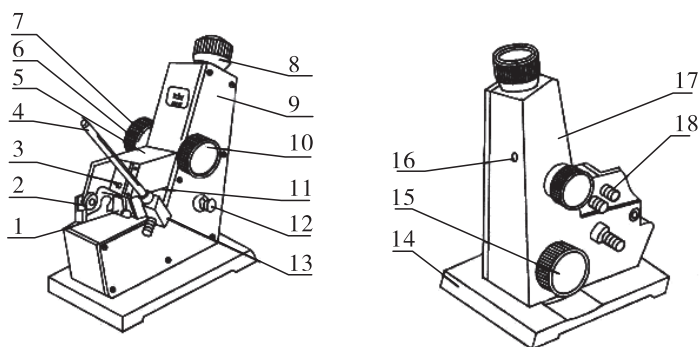


图 4-13 阿贝折光仪结构图

- 1.反射镜; 2.转轴; 3.遮光板; 4.温度计; 5.进光棱镜座; 6.色散调节手轮;
7.色散值刻度圈; 8.目镜; 9.盖板; 10.手轮; 11.折射棱镜座; 12.照明刻度盘镜;
13.温度计座; 14.底座; 15.刻度调节手轮; 16.小孔; 17.壳体; 18.恒温器接头

其具体操作如下:

1. 将折光仪与恒温水浴连接, 调节所需要的温度, 同时检查保温套的温度计是否精确。就绪后, 打开直角棱镜, 用擦镜纸沾少量乙醇或丙酮轻轻擦洗上下镜面, 不可来回擦, 只可单向擦。待晾干后方可使用。

2. 阿贝折光仪的量程为 $1.3000\sim 1.7000$, 精密度为 ± 0.0001 , 温度应控制在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的范围内。恒温达到所需要的温度后, 将待测样品的液体 2~3 滴均匀地置于磨砂面棱镜上, 滴加样品时应注意切勿使滴管尖端直接接触镜面, 以防造成刻痕。关紧棱镜, 调好反光镜使光线射入。滴加液体过少或分布不均匀, 就看不清楚。对于易挥发液体, 应以敏捷熟练的动作测其折光率。

3. 先轻轻转动左面刻度盘, 并在右面镜筒内找到明暗分界线。若出现彩色带, 则调节消色散镜, 使明暗界线清晰。再转动左面刻度盘, 使分界线对准“+”字交叉线中心, 如图 4-15 所示目测视野和读数, 记录读数与温度, 重复 1~2 次。

4. 测完后, 应立即以上法擦洗上下镜面, 晾干后再关闭。在测定样品之前, 对折光仪应进行校正。通常先测纯水的折光率, 将重复两次所得纯水的平均折光率与其标准值比较。校正值一般很小, 若数值太大, 整个仪器应重新校正。

若需测量在不同温度时的折射率, 将温度计旋入温度计座中, 接上恒温器的通水管, 把恒温器的温度调节到所需测量温度, 接通循环水, 待温度稳定 10 分钟后即可测量。

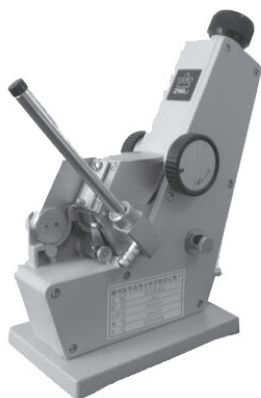


图 4-14 阿贝折光仪

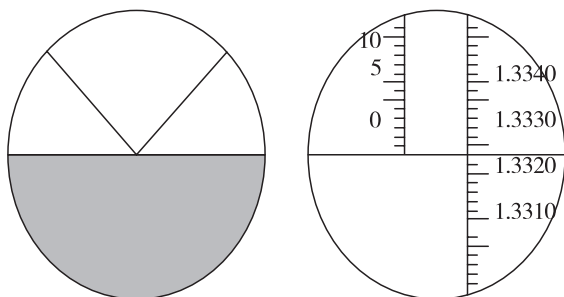


图 4-15 目测视野和读数

仪器与药品

1. 仪器 阿贝折射仪。
2. 药品 乙醇、丙酮、2~3 种未知液体有机化合物。

实验步骤

分别测出丙酮和乙醇的折射率，并且根据要求测定 2~3 种未知样品。

打开阿贝折射仪上的样品槽，按阿贝折光仪操作步骤操作测定样品。然后再从仪器自带的温度计上读出测量时的温度，并用公式，对实测值进行校正。实验结果按下表进行记录。

实验结果与分析

按表 4-8 中设计的项目进行相应处理，最终得出不同物质的折射率。

注意事项

1. 阿贝折射仪上最重要的保护对象是样品槽的一对棱镜，在清洗和平时使用时都不能用较硬的物质接触棱镜表面。清洗时，要用镜头纸或吸水纸蘸着擦，切忌来回用纸蹭棱镜表面。严禁腐蚀物质如强酸、强碱、氟化物等接触棱镜。
2. 为了得到准确的测量结果，测量时对样品的纯度要求比较高。由于乙醇和丙酮都比较容易挥发，测量时动作要快。
3. 阿贝折射仪读数的校正工作由老师来完成，学生未经老师允许不要自己调节。

思考题

1. 应该如何正确记录折射率的实验结果？

表 4-8 折射率测定表

测定值 \ 测定次数	1	2	3	4	5	备注
丙酮折射率						
校正后丙酮折射率						
平均值						
乙醇折射率						
校正后乙醇折射率						
平均值						
未知样品 1 折射率						
校正后未知样品 1 折射率						
平均值						
未知样品 2 折射率						
校正后未知样品 2 折射率						
平均值						

2. 测定折射率时，应该读取目镜中哪边的数据，另一边数据代表什么值？
3. 折射率与温度的关系如何？

（吕保樱）

实验十 葡萄糖旋光度的测定

实验目的

1. 掌握 旋光仪的使用方法和比旋光度的计算方法。
2. 了解 旋光仪的构造和旋光度的测定原理。

实验原理

当一束单一的平面偏振光通过手性物质时，其振动方向会发生改变，此时光的振动面旋转一定的角度，这种现象称为旋光现象。物质的这种使偏振光的振动面旋转的性质叫作旋光性，具有旋光性的物质叫作旋光性物质或旋光物质。许多天然有机物都具有旋光性。由于旋光物质使偏振光振动面旋转时，可以右旋（顺时针方向，记做“+”），也可以左旋（逆时针方向，记做“-”），所以旋光物质又可分为右旋物质和左旋物质。

旋光仪原理如图 4-16 所示，由单色光源（一般用钠光灯）发出的光，通过起偏棱镜（尼可尔棱镜）后，转变为平面偏振光（简称偏振光）。当偏振光通过样品管

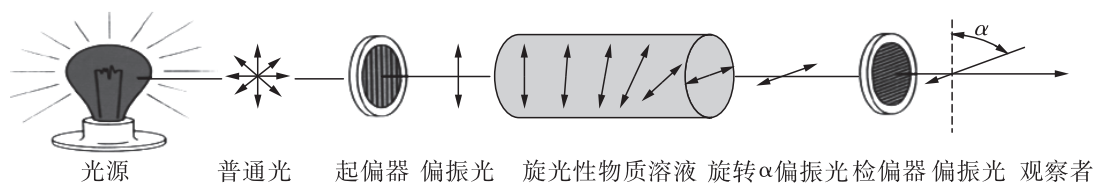


图 4-16 旋光仪原理图

中的旋光性物质时，振动平面旋转一定角度。调节附有刻度的检偏镜（同为尼科尔棱镜），使偏振光通过，检偏镜所旋转的度数显示在刻度盘上，此即样品的实测旋光度 α 。

旋光度的大小除了取决于被测分子的立体结构外，还受到被测溶液的浓度、偏振光通过溶液的厚度（即样品管的长度）以及温度、所用光源的波长、所用溶剂等因素的影响，这些因素在测定结果中都要表示出来。常用比旋光度来表示物质的旋光性，比旋光度和旋光度的关系如下：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{cl}$$

上式中， $[\alpha]_{\lambda}^t$ 表示旋光性物质在温度为 $t^{\circ}\text{C}$ 、光源的波长为 λ 时的比旋光度； α 为旋光仪所测得的旋光度； l 为液层厚度（dm）； c 为溶液的浓度（g/ml）； t 为测定时的温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）； λ 为所用光源的波长（nm）。比旋光度是旋光性物质的物理常数之一。通过测定旋光度，可以鉴定物质的纯度、测定溶液的浓度、密度和鉴别光学异构体。

仪器与药品

1. 仪器 旋光仪、洗瓶、胶头滴管、滤纸。
2. 药品 蒸馏水、葡萄糖晶体、未知浓度的葡萄糖溶液。

实验步骤

1. 样品溶液的配制 准确称取 5.0000g 葡萄糖晶体于小烧杯中，加入适量蒸馏水，搅拌使之溶解，定量转移到 100ml 的容量瓶中配成溶液。

由于葡萄糖溶液具有变旋光现象，所以待测葡萄糖溶液应该提前 24 小时配好，以消除变旋光现象，否则测定过程中会出现读数不稳定的现象。

2. 预热 打开旋光仪电源开关，预热 5~10 分钟，待完全发出钠黄光后方可观察使用。

3. 调零 在测定样品前，必须先用蒸馏水来调节旋光仪的零点。洗净样品管后竖立装入蒸馏水，使液面略凸出管口。将玻璃盖沿管口边缘轻轻平推盖好，不能带入气泡，旋上螺丝帽盖，不漏水，不要过紧，过紧时会使玻璃产生扭力，而如果管内有空隙则

影响测试结果。将样品管擦干后放入旋光仪，合上盖子。开启钠光灯，将刻度盘调在零点左右，如图 4-17 中 a、c 所示。旋动粗动、微动手轮，使视场内三部分（图中 I 和 II 部分）的亮度一致，即为零度视场，如图 4-17 中 b、d 所示。记下刻度盘读数，重复调零 4~5 次取平均值。若平均值不为零而存在偏差值，应在测量读数中将其减去或者加上。若零点相差太大时，应对仪器进行重新校正。

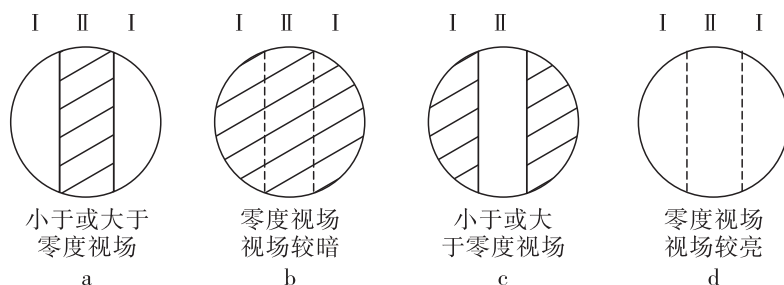


图 4-17 转动检偏镜时，目镜中视场明暗变化

4. 测定 样品的测定和调零方法相同。每次测定之前样品管必须先用蒸馏水清洗 1~2 遍，再用少量待测液润洗 2~3 遍，以免受污物的影响。旋动刻度盘，寻找较暗照度下亮度一致的零度视场。若读数是正数为右旋；读数是负数为左旋。读数与零点值之差，即为样品在测定温度时的旋光度。记下测定时样品的温度和样品管长度。测定完后倒出样品管中溶液，用蒸馏水把管洗净，擦干放好。

按以上方法测定 5% 葡萄糖溶液的旋光度 4~5 次，测定值填入下表相应位置。再测定未知浓度的葡萄糖溶液的旋光度 4~5 次，测定值填入下表相应位置。

实验结果与分析

按表中设计的项目进行相应处理，最终求出未知浓度葡萄糖溶液的浓度（表 4-9）。

注意事项

1. 仪器应放在空气流通和温度适宜的地方，并不宜低放，以免光学零部件、偏振片与受潮发霉及性能衰退。
2. 试管使用后，应及时用水或蒸馏水冲洗干净，揩干藏好。
3. 镜片不能用不洁或硬质布或纸去揩，以免镜片表面产生道子等。
4. 仪器不用时，应将仪器放入箱内或用塑料罩罩上，以防灰尘侵入。
5. 仪器、钠光灯管、试管等装箱时，应按规定位置放置，以免压碎。

表 4-9 旋光度测定表

测定次数 测定值	1	2	3	4	5	备注
零点值						
零点平均值						
5% 葡萄糖的旋光度						
旋光度平均值						
* 差值						
比旋光度						
未知浓度葡萄糖的旋光度						
旋光度平均值						
* 差值						
葡萄糖溶液浓度						

* 差值 = 旋光度平均值 - 零点平均值

思考题

1. 旋光度的测定具有什么实际意义?
2. 为什么在样品测定前要检查旋光仪的零点? 通常用来做零点检查液的溶剂应符合哪些条件?
3. 使用旋光仪有哪些注意事项?

(吕保樱)

第二节 有机化合物的制备

实验十一 环己烯的制备

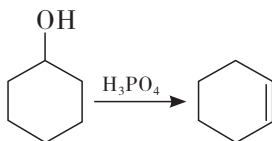
实验目的

1. 掌握 有机化合物制备产物的产率计算方法, 分馏和水浴蒸馏的基本操作技能。
2. 学习 以浓磷酸催化环己醇脱水制取环己烯的原理和方法。

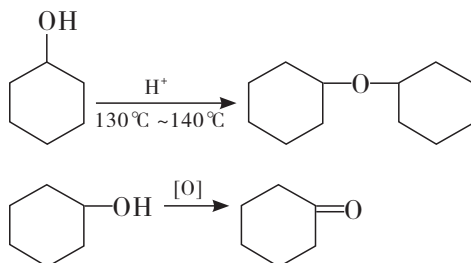
实验原理

环己醇通常可用浓磷酸或浓硫酸作催化剂脱水制备环己烯, 本实验是以浓磷酸作脱水剂来制备环己烯。

主反应：



副反应：



实验装置图如下：

一、仪器与药品

1. 仪器 圆底烧瓶（50ml）、分馏柱、分液漏斗、直型冷凝管、接引管、接收器、蒸馏头、锥形瓶、温度计。

2. 药品 环己醇、浓磷酸、氯化钠、无水氯化钙、5% 碳酸钠溶液。

二、实验步骤

1. 环己烯粗品的制备 在 50ml 干燥的圆底烧瓶中，放入 10g 环己醇（10.4ml，0.1mol）、4ml 浓磷酸和几粒沸石，充分振摇使混合均匀，如图 4-18 所示，烧瓶上装一短的分馏柱作分馏装置，接上冷凝管，用锥形瓶作接收器，外用冰水冷却。将烧瓶在石棉网上用小火慢慢加热，控制加热速度使分馏柱上端的温度不要超过 90℃，缓慢地蒸出生成的环己烯和水（混浊液体）。当烧瓶中只剩下很少量的残渣并出现阵阵白雾时，即可停止蒸馏。全部蒸馏时间约需 1 小时。

2. 环己烯的精制 将蒸馏液用氯化钠饱和，然后加入 5% 碳酸钠溶液 3~4ml 中和微量的酸。将此液体倒入小分液漏斗中，振摇后静置分层。将下层水溶液自漏斗下端活塞放出、上层的粗产物自漏斗的上口倒入干燥的小锥形瓶中，加入 1~2g 无水氯化钙干燥。将干燥后的产物滤入干燥的蒸馏瓶中，加入沸石后用水浴加热蒸馏，如图 4-19 所示。收集 80℃ ~85℃ 的馏分于一已称重的干燥小锥形瓶中。产量 4~5g。纯环己烯的沸点为 82.98℃，折光率 $n_D^{20}=1.4465$ ，密度 $d_4^{20}=0.8110$ 。

本实验需 3~4 小时。

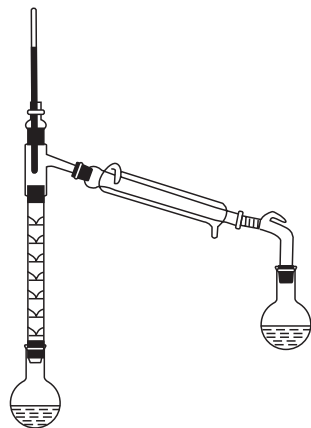


图 4-18 环己烯反应装置

注意事项

1. 环己醇在常温下是黏稠状液体，因而若用量筒量取时应注意转移中的损失，可用称量法。环己烯与硫酸应充分混合，否则在加热过程中可能会局部碳化。

2. 在蒸馏已干燥的产物时，蒸馏所用仪器都应充分干燥。

3. 反应终点的判断可参考以下几个参数：

①反应进行 40 分钟左右。②分馏出的环己烯和水的共沸物达到理论计算量。③反应烧瓶中出现白雾。④柱顶温度下降后又升到 85℃ 以上。

4. 在收集和转移环己烯时，最好保持充分冷却以免因挥发而损失。

5. 水层应尽可能分离完全，否则将增加无水氯化钙的用量，使产物更多地被干燥剂吸附而导致产品损失，这里用无水氯化钙干燥较适合，因它还可除去少量环己醇。

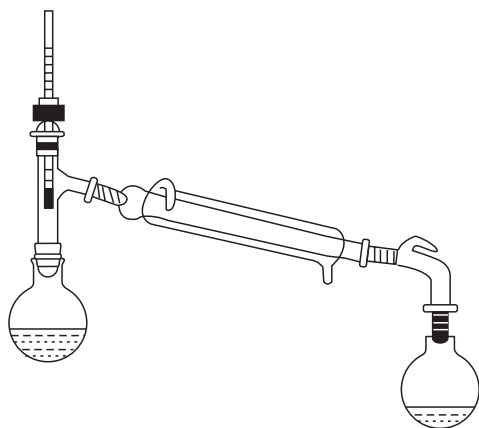


图 4-19 环己烯蒸馏装置

思考题

1. 在制备过程中为什么要控制分馏柱顶部的温度？
2. 在粗制的环己烯中，加入氯化钠使水层饱和的目的何在？
3. 在后期反应中出现的阵阵白雾是什么？

(杨联敏)

实验十二 乙醚的制备

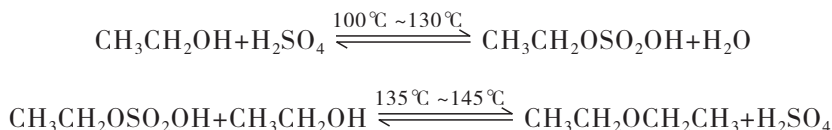
实验目的

1. 掌握 乙醚制备的原理和方法，洗涤、蒸馏、水浴加热等操作。
2. 学习 低沸点、易燃烧、易爆炸物质的基本操作要点。

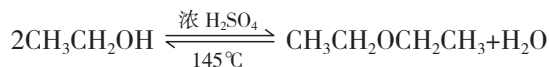
实验原理

醚能溶解多数的有机化合物，有些有机反应必须在醚类中进行，因此醚是有机合成中常用的溶剂。用乙醇和浓硫酸进行分子间脱水反应可制备乙醚。

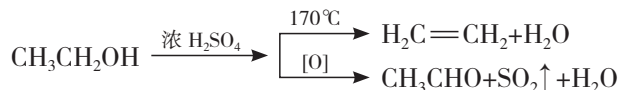
制备乙醚的反应式：



总反应式：



副反应：



制备乙醚的实验装置图如下（图 4-20）：

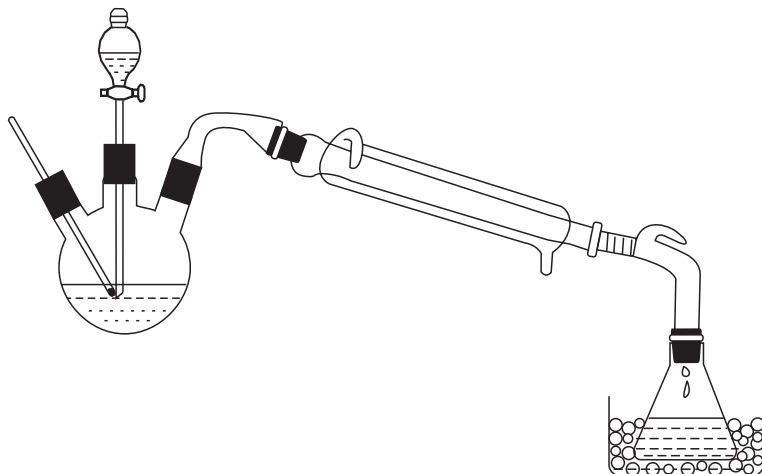


图 4-20 乙醚制备实验装置图

一 仪器与药品

1. 仪器 三颈烧瓶（100ml）、滴液漏斗、分液漏斗、温度计、直型冷凝管、接引管、接收器、蒸馏头。

2. 药品 95% 乙醇、浓 H_2SO_4 、5%NaOH、饱和 NaCl 溶液、饱和 CaCl_2 溶液、无水 CaCl_2 。

一 实验步骤

1. 乙醚粗品的制备 在一干燥的 100ml 三颈烧瓶中，放入 95% 乙醇 12ml，在冷水浴冷却下边摇动边缓慢加入 12ml 浓硫酸，混合均匀，并加入几粒沸石，如图 4-20 所示。在滴液漏斗中加入 95% 乙醇 25ml，漏斗脚末端和水银球必须浸没在液面以下、距离瓶底 0.5~1cm 处。用作接收器的烧瓶需小心浸入冰水浴中冷却。

将反应瓶放在石棉网上加热，使反应液的温度比较迅速地上升到 140°C ，开始由滴液漏斗缓慢滴加 95% 乙醇，控制滴入速度与流出速度大致相等（约每秒 1 滴），并保持温度在 $135^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。待乙醇加完（约需 45 分钟），继续小火加热 10 分钟，直到温度上升到 160°C 为止。关闭热源，停止反应。

2. 乙醚的精制 将馏出物倒入分液漏斗中，依次用 8ml 5% 氢氧化钠溶液、8ml 饱和 NaCl 溶液洗涤，最后再用 8ml 饱和氯化钙溶液洗涤 2 次，充分静置后将下层氯化钙溶液分出，从分液漏斗上口把乙醚倒入干燥的 50ml 锥形瓶中，用 3g 块状无水氯化钙干燥。待乙醚干燥后，通过长颈漏斗把乙醚倒入 25ml 蒸馏烧瓶中，投入 2~3 粒沸石，装好蒸馏装置，在热水浴上加热蒸馏，收集 $33^{\circ}\text{C} \sim 38^{\circ}\text{C}$ 的馏分。

纯乙醚为无色易挥发的液体，沸点 34.5°C ，相对密度 $d_4^{20}=0.7137$ ，折射率 $n_D^{20}=1.3526$ 。

本实验约需 4 小时。

注意事项

1. 在 140°C 时有乙醚馏出。这时滴入乙醇的速度宜与乙醚馏出速度大致相等，若滴加过快，不仅乙醇未作用就被蒸出，且使反应液温度骤然下降，减少乙醚的生成。

2. 使用或精制乙醚的实验台附近严禁有火种，所以当反应完成拆下后，做接收器的蒸馏烧瓶之前必须先灭火，同样，在精制乙醚时的热水浴在别处预先加热好热水或用恒温水浴锅，使其达到所需的温度，决不能一边用明火加热一边蒸馏。

3. 用饱和食盐水洗去残留在粗乙醚中的碱及部分乙醇，以免在用饱和氯化钙溶液洗涤时析出氢氧化钙沉淀。用饱和食盐水洗涤，可以降低乙醚在水中的溶解度。

思考题

1. 制备乙醚时，为什么将滴液漏斗的末端浸入反应液中？如果不浸没反应液中，将会导致什么后果？

2. 本实验中，如何除去混在粗制乙醚里的杂质？

3. 用乙醇和浓硫酸制乙醚时，反应温度过高或过低对反应有何影响？怎样控制好反应温度？

4. 若精制后的乙醚沸程仍较长，估计可能是什么杂质未除尽？如何将其完全除去？

（杨联敏）

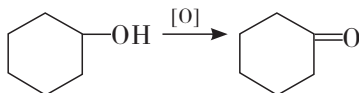
实验十三 环己酮的制备

实验目的

1. 掌握 分液漏斗的使用方法。
2. 了解 醇和酮之间的联系和区别。
3. 学习 用醇氧化法制备酮的实验室方法。

实验原理

由二级醇制备酮，最常用的氧化剂为重铬酸钠与浓硫酸的混合液，或三氧化铬的冰醋酸溶液等，酮在此条件下比较稳定，产率也较高，但重铬酸钠是强氧化剂且有毒，使用起来不安全且残余物会污染环境；若采用酸性高锰酸钾做氧化剂，则会将环己酮氧化成己二酸，得不到环己酮。本实验采用次氯酸钠做氧化剂将环己醇氧化成环己酮。既安全同时又不会污染环境。



仪器与药品

1. 仪器 搅拌器、滴液漏斗、温度计、250ml 三颈烧瓶、酒精灯、锥形瓶、冷凝管、蒸馏烧瓶、接液管、分液漏斗。

2. 药品 环己醇、1.8mol/L 次氯酸钠、冰醋酸、无水碳酸钠、无水硫酸镁、氯化铝、沸石、氯化钠、碘化钾淀粉试纸。主要试剂的物理常数见表 4-10。

表 4-10 主要试剂的物理常数

试剂	相对分子质量	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (水)	密度 (d_4^{20})
环己醇	100.16	25	161.5	5.6g/100ml	1.017
环己酮	98.14	-45	155.65	2.4g/100ml	0.9478

实验步骤

1. 环己酮粗品的制备 向装有搅拌器、滴液漏斗和温度计的 250ml 三口烧瓶中依次加入 5.12g 环己醇和 25ml 冰醋酸，如图 4-21 所示。开动搅拌器，搅拌器转速不能太快， $V < 300\text{r/min}$ 。

将 38ml 的 1.8mol/L 次氯酸钠溶液通过滴液漏斗逐滴加入反应瓶中，维持温度在 $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ ，滴加完次氯酸钠溶液后搅拌 5 分钟，用碘化钾淀粉试纸检验，确认氧化

反应完全。在室温下继续搅拌 30 分钟，加入饱和亚硫酸氢钠溶液，然后再次使用碘化钾淀粉试纸检验，确认次氯酸钠已被完全除去。

向反应液中加入 30ml 水、3g 氯化铝和几粒沸石，在石棉网中加热蒸馏，收集馏分，如图 4-22 所示，观察到温度升高时，用盛有蒸馏水的小锥形瓶检测到没有油滴滴出便可停止加热。

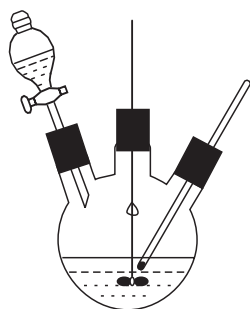


图 4-21 环己酮反应装置

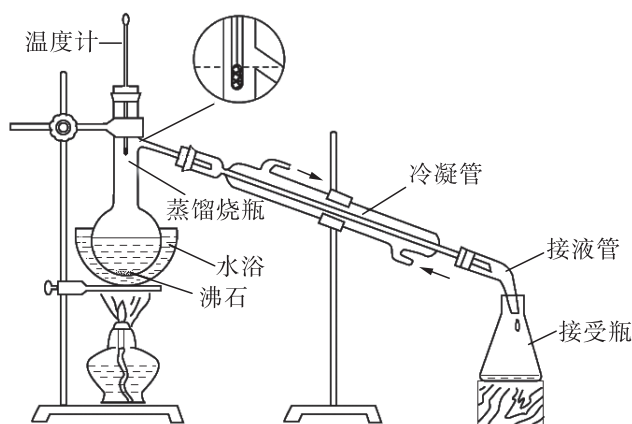


图 4-22 环己酮蒸馏装置

一边搅拌一边向馏出液加入无水碳酸钠，直到溶液显中性；然后加入氯化钠使之变成饱和溶液，将生成液倒入分液漏斗，分出有机层，如图 4-23 所示，用无水硫酸镁干燥，再用普通漏斗过滤，用干燥且称量过的小烧杯收集过滤液，计算出环己酮的粗产量。

2. 环己酮的精制 改用电热套为加热工具，如图 4-24 所示使水分全被蒸出，换上称量好的干燥小锥形瓶收集收集 150℃ ~155℃ 馏分，温度计温度升高，停止加热，称量蒸馏出的馏分，计算产率。

本实验需 3~4 小时。

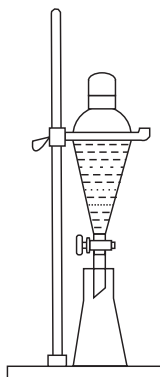


图 4-23 环己酮分液装置

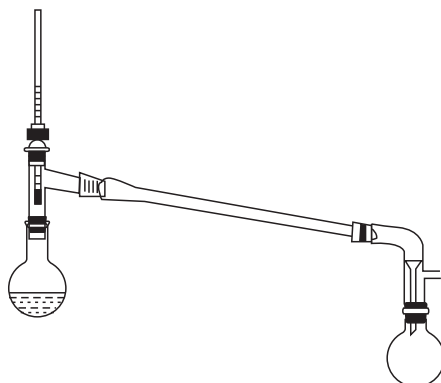


图 4-24 环己酮空气冷凝蒸馏装置

注意事项

1. 蒸馏时温度不宜升得过快，否则将导致溶液暴沸。
2. 加入次氯酸不能过快，否则反应不充分；也不宜加入过多，否则中和时加入较多的亚硫酸氢钠，从而造成蒸馏时间过长。
3. 盐析时，NaCl 不宜加入太多，应该慢慢加入；加入 NaCl 的目的是为了降低环己酮在水中的溶解度并有利于环己酮的分层。

思考题

1. 本实验的氧化剂能否改用硝酸，为什么？
2. 盐析的作用是什么？
3. 蒸馏产物时为何使用空气冷凝管？

(牛 颖)

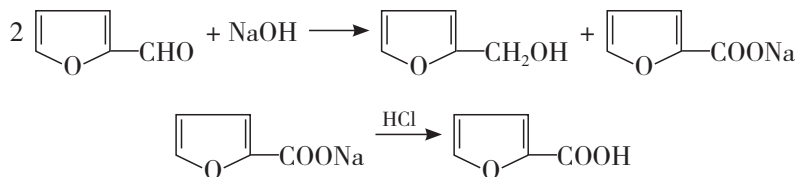
实验十四 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备

实验目的

学习 由呋喃甲醛制备呋喃甲醇和呋喃甲酸的原理和方法，加深对康尼查罗 (Cannizzaro) 反应认识；呋喃甲醇和呋喃甲酸的分离方法。

实验原理

在浓的强碱作用下，不含 α -活泼氢的醛类可以发生分子间自身氧化还原反应，一分子醛被氧化成酸，而另一分子醛则被还原为醇，此反应称为康尼查罗 (Cannizzaro) 反应。反应实质是羰基的亲核加成。在康尼查罗 (Cannizzaro) 反应中，通常使用 40%~50% 的浓碱，其中碱的物质的量比醛的物质量多一倍以上，否则反应不完全。



实验装置图如下（图 4-25，4-26）。

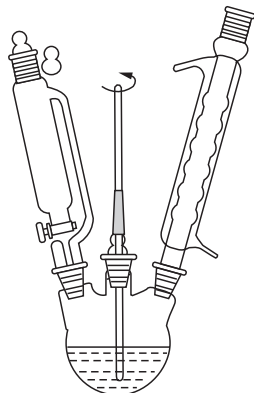


图 4-25 呋喃甲醇（酸）反应装置

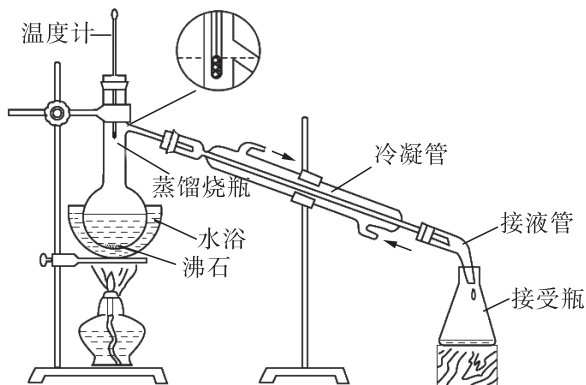


图 4-26 呋喃甲醇蒸馏装置

仪器与药品

1. 仪器 烧杯（100ml）、分液漏斗、锥形瓶、圆底烧瓶（25ml）、直型冷凝管、接引管、三角烧瓶。

2. 药品 呋喃甲醛、氢氧化钠（43%）、乙醚、盐酸（25%）、无水硫酸镁。主要试剂的物理常数见表 4-11。

表 4-11 主要试剂的物理常数

试剂	分子量	性 状	密度 (d_{20}^4)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	溶解性		
						水	乙醇	乙醚
呋喃甲醛	96.09	无色油状	1.1563	-36.5	161.8	微溶	溶	溶
呋喃甲醇	98.10	无色液体	1.1282	-31	171	溶	易溶	∞
呋喃甲酸	112.08	白色晶体	1.322	133-134	230-232	溶	溶	∞

实验步骤

将 6ml 43% 氢氧化钠溶液置于烧杯中，将小烧杯置于冰水浴中冷却至 5°C 左右，不断搅拌下滴加 6.6ml 新蒸馏的呋喃甲醛（约用 10 分钟），把反应温度保持在 $8^{\circ}\text{C} \sim 12^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕，继续于冰水浴中搅拌约 20 分钟，反应即可完全，得奶黄色浆状物。

在搅拌下加入约 10ml 水至固体全溶，将溶液转移入分液漏斗中用乙醚分三次（15ml，10ml，5ml）萃取，合并萃取液，加 2g 无水硫酸镁干燥后，水浴蒸馏出乙醚，然后蒸馏收集 $169^{\circ}\text{C} \sim 172^{\circ}\text{C}$ 的馏分可得呋喃甲醇，产量约 2.4g。纯粹呋喃甲醇为无色透明液体，沸点 171°C 。

经乙醚萃取后的水溶液（主要含呋喃甲酸钠）用约 14ml 25% 盐酸酸化至 pH 为 2~3，析出结晶。充分冷却后，抽滤，收集晶体，并用少量水洗 1~2 次。粗产品用约

20ml 水重结晶，抽滤，在 80℃ ~85℃ 下干燥可得呋喃甲酸，产量约 3g。

本实验需 3~4 小时。

⚠ 注意事项

1. 若反应温度高于 12℃ 时，则反应温度极易升高，难以控制，致使反应物呈深红色。若低于 8℃，则反应速度过慢，可能部分呋喃甲醛积累，一旦发生反应，反应就会过于猛然而使温度升高，最终也使反应物变成深红色。

2. 由于氧化还原是在两相间进行的，因此必须充分搅拌。

3. 在反应过程中会有许多呋喃甲酸钠析出，加水溶解，可使奶油黄色的浆状物转为酒红色透明状的溶液。但若加水过多会导致损失一部分产品。

4. 蒸馏回收乙醚，应注意安全。

5. 酸要加够，以保证 pH=3 左右，使呋喃甲酸充分游离出来，这是影响呋喃甲酸收率的关键。

6. 从水中得到的呋喃甲酸呈针状固体，100℃ 时有部分升华，故呋喃甲酸应置于 80℃ ~85℃ 的烘箱内慢慢烘干或自然晾干为宜。

⚠ 思考题

1. 为什么要使用新鲜的呋喃甲醛？长期放置的呋喃甲醛含有什么杂质？若不先除去，对本实验有何影响？

2. 呋喃甲酸钠的酸化这一步为什么是影响产物收率的关键？应如何保证酸化完全？

3. 试设计以苯甲醛为原料，用 Cannizzaro 反应制备苯甲醇和苯甲酸的实验方案。

(张悦)

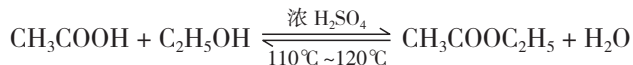
实验十五 乙酸乙酯的制备

⚠ 实验目的

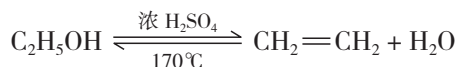
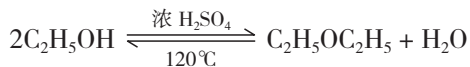
1. 掌握 回流、蒸馏、液态有机物的洗涤、萃取等基本操作。
2. 了解 酯化反应的原理。
3. 学习 乙酸乙酯的制备

⚠ 实验原理

醇和有机酸在 H^+ 的存在下发生酯化反应生成酯。



副反应:



蒸馏出的馏分中有乙酸乙酯、乙醇、乙酸和水,用碳酸钠除去乙酸,用氯化钠除去多余的碳酸钠,再用氯化钙除去乙醇,最后用无水硫酸钠除去水,得到纯化后的乙酸乙酯。

十 仪器与药品

1. 仪器 圆底烧瓶(100ml, 50ml)、直型冷凝管、球形冷凝管、尾接管、分液漏斗、铁架台、沸石。

2. 药品 冰醋酸,无水乙醇,浓硫酸,饱和碳酸钠溶液,饱和食盐水,饱和氯化钙溶液,无水硫酸钠。主要试剂的物理常数见表 4-12。

表 4-12 主要试剂的物理常数

试剂	相对分子质量	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (d_4^{20})	水中溶解度 (g/100g)
乙醇	44.6	-117.3	78.5	0.780	∞
乙酸	60.05	16.6	117.9	1.049	∞
乙酸乙酯	88.10	-83.6	77.3	1.372	85

十 实验步骤

1. 在 100ml 圆底烧瓶中,加入 10ml 冰醋酸,再加入 20ml 无水乙醇,然后一边摇动,一边慢慢地加入 10ml 浓硫酸使混合均匀,并加入几粒沸石(装置如图 4-27 所示)。将圆底烧瓶置于电热套(或油浴)上,装上冷凝管,小心加热圆底烧瓶,调节加热源,使瓶中反应液温度升到 115°C ~120°C,回流约 40 分钟。反应完毕后,停止加热,移去热源,稍冷后撤掉回流装置,改为蒸馏装置(装置如图 4-28 所示),控制馏出物沸点在 73°C ~78°C,馏出速度为 1~2 滴/秒。直到流出液体积大约 15ml 为止。

2. 反应完毕后,将饱和碳酸钠溶液很缓慢地加入馏出液中,不断地摇动接收器,直至无二氧化碳气体逸出为止。然后将混合液倒入分液漏斗中,静置,放出下面的水层(用 pH 试纸检验,酯层应呈中性)。用等体积的饱和食盐水洗涤后,再用等体积的饱和氯化钙溶液洗涤两次,放出下层废液。从分液漏斗上口将乙酸乙酯倒入干燥的带塞小锥形瓶内,加入无水硫酸钠干燥。放置约 10 分钟,在此期间要间歇振荡锥形瓶。

3. 将干燥后的粗乙酸乙酯倒入干燥的 50ml 蒸馏烧瓶中(注意不要把无水硫酸钠倒进去),加入沸石后在水浴上加热蒸馏(装置如图 4-28 所示)。收集 73°C ~78°C 的馏分,并称重。

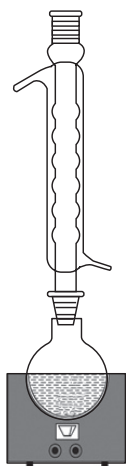


图 4-27 乙酸乙酯合成器

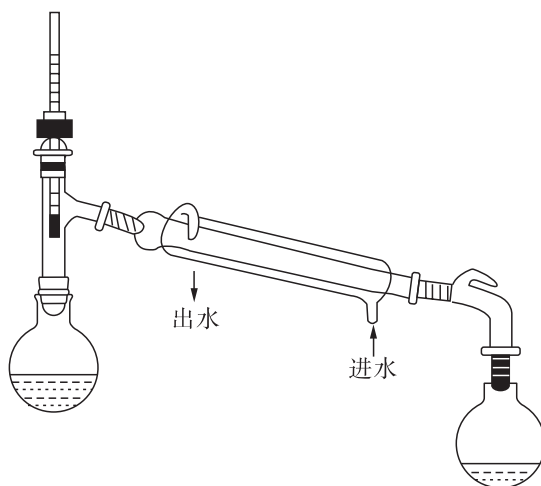


图 4-28 乙酸乙酯蒸馏

本实验需要 4~5 小时。

实验结果与分析

产量：

计算产率：

注意事项

1. 加硫酸时要缓慢加入，边加边震荡。
2. 洗涤时注意放气，有机层用饱和 NaCl 洗涤后，尽量将水相分干净。
3. 用 CaCl_2 溶液洗之前，一定要先用饱和 NaCl 溶液洗，否则会产生沉淀，给分液带来困难。

思考题

1. 蒸出的粗乙酸乙酯中主要有那些杂质？如何除去？
2. 能否用氢氧化钠代替浓碳酸钠来洗涤？为什么？
3. 在本实验中硫酸起什么作用？

(甘琳琳)

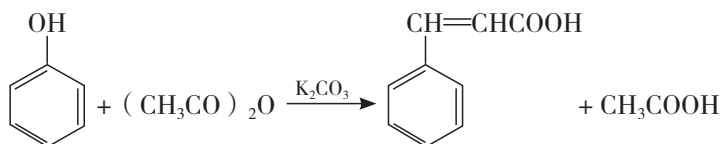
实验十六 肉桂酸的制备

实验目的

1. 掌握 水蒸气蒸馏的装置及操作方法。
2. 学习 肉桂酸的制备原理和方法，水蒸气蒸馏的原理及其应用。

实验原理

芳香醛和酸酐在碱性催化剂的作用下, 可以发生类似羟醛缩合的反应, 生成 α, β -不饱和芳香醛, 这个反应称为 Perkin 反应。催化剂通常是相应酸酐的羧酸的钾或钠盐, 也可以用碳酸钾或叔胺。



本法是按 Kalnin 提出的方法, 用无水 K_2CO_3 代替 CH_3COOK , 优点: 反应时间短, 产率高。水蒸气蒸馏是将水蒸气通入不溶或难溶于水但有一定挥发性的有机物质中, 使该有机物质在低于 100°C 的温度下, 随着水蒸气一起蒸馏出来。

仪器与药品

1. 仪器 三口烧瓶、直型冷凝管、球形冷凝管、圆底烧瓶、 75° 弯管、接收器、锥形瓶、量筒、烧杯、布氏漏斗、吸滤瓶、表面皿、玻璃棒、电子天平、电热套。

2. 药品 苯甲醛、浓盐酸、无水碳酸钾、10% 氢氧化钠水溶液、乙酸酐、活性炭、饱和碳酸钠溶液。

实验步骤

1. 制备 在 250ml 圆底烧瓶中, 加入 5ml 新蒸馏过的苯甲醛、14ml 乙酸酐和 7.02g 无水碳酸钾, 沸石数粒。如图 4-29 所示安装反应装置, 三颈烧瓶一口堵塞, 一口插入温度计进液相, 一口装冷凝管, 用电热套加热, 控制温度在 $150^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 回流 1 小时。注意控制加热速度, 防止物料逸出。

2. 纯化 冷却反应混合物约至 100°C , 加入水 40ml 浸泡几分钟。用玻璃棒轻轻压碎瓶中的固体, 向三颈瓶中加入饱和碳酸钠溶液, 并摇动三颈瓶, 用 pH 试纸检验, 直到 pH 值为 8 左右, 需要饱和碳酸钠溶液 30~40ml。

进行水蒸气蒸馏, 从混合物中蒸除未反应的苯甲醛 (可能会有焦油状混合物)。将反应装置连接好 (图 4-30), 水蒸气导入管必须要插入样品的液面之下, 要保持水蒸气导管畅通。打开 T 形管上的螺旋夹, 把水蒸气发生器里的水加热到沸腾, 当有水蒸气从 T 形管的支管冲出时, 再旋紧螺旋夹, 让水蒸气通入烧瓶中, 调节加热温度, 使瓶内的混合物不致飞溅得太剧烈, 并控制馏出液的速度为每秒钟 2~3 滴。为了使水蒸气不至于在烧瓶内过多地冷凝, 在进行水蒸气蒸馏时可用小火将蒸馏烧瓶加热。当馏出液澄清透明, 不再含有油滴时, 即可停止蒸馏。应先打开螺旋夹, 然后移去热源, 以免发生倒吸现象。

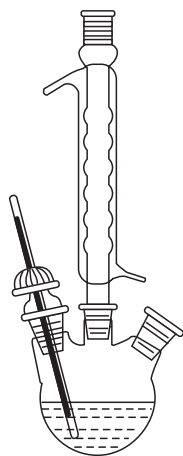


图 4-29 肉桂酸制备反应装置图

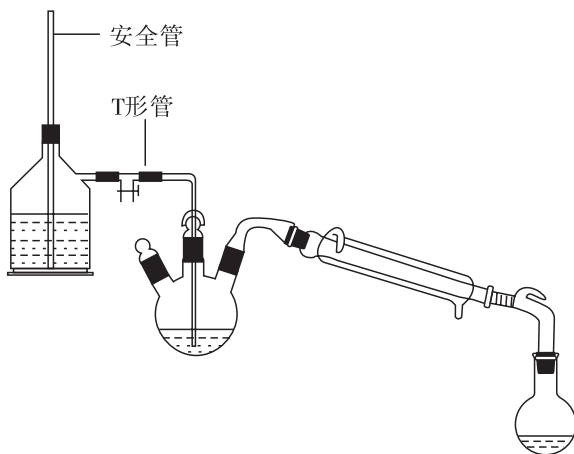


图 4-30 桂酸水蒸气蒸馏装置

再将烧瓶冷却，加入 40ml 10% 氢氧化钠水溶液，使所有的肉桂酸形成钠盐而溶解。加 90ml 水，将混合物加热，活性炭脱色，趁热进行减压过滤，将滤液冷却至室温以下。配制 20ml 浓盐酸和 20ml 水的混合物，在搅拌下，将此混合液加到肉桂酸盐溶液中至呈酸性。用冷水冷却，待结晶完全，过滤，干燥并称量，计算产率。

本实验需要 4~6 小时。

⚠ 注意事项

1. 用水蒸气蒸馏时，蒸至馏出液无油珠为止。
2. 所用仪器、药品均需无水干燥的，否则产率降低。因乙酸酐遇水能水解成乙酸，无水碳酸钾也应烘干至恒重，否则将会使乙酸酐水解而导致实验产率降低。
3. 乙酸酐久置会吸水和水解为乙酸，故实验前要重新蒸馏，收集 $137^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。
4. 久置后的苯甲醛易自动氧化成苯甲酸，这不但影响产率而且苯甲酸混在产物中不易除净，影响产物的纯度，故苯甲醛使用前必须蒸馏。
5. 缩合反应宜缓慢升温，以防苯甲醛氧化。反应开始后，由于逸出二氧化碳，有泡沫出现，随着反应的进行，会自动消失。加热回流，控制反应呈微沸状态，如果反应液激烈沸腾易使乙酸酐蒸出影响产率（控制火焰的大小至刚好回流，以防产生的泡沫冲至冷凝管）。
6. 在反应温度下长时间加热，肉桂酸脱羧成苯乙烯，进而生成苯乙烯低聚物。
7. 进行酸化时要慢慢加入浓盐酸，不要加入太快，以免产品冲出烧杯造成产品损失。
8. 肉桂酸要结晶彻底，不能用太多水洗涤产品。

⚠ 思考题

1. 若用苯甲醛与丙酸酐发生 Perkin 反应，其产物是什么？

2. 用水蒸气蒸馏能除去什么？如何判断蒸馏终点？
3. 什么情况下需要采用水蒸气蒸馏？

(甘琳琳)

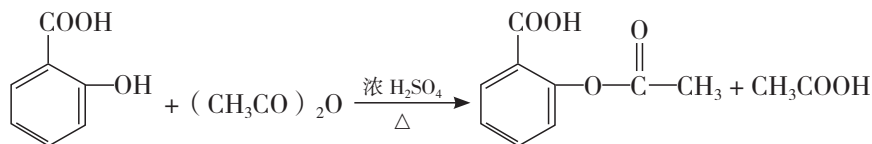
实验十七 乙酰水杨酸的制备

实验目的

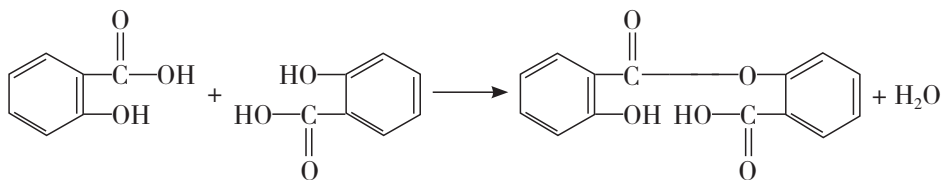
1. 掌握 乙酰水杨酸的合成原理及制备。
2. 了解 乙酰水杨酸中杂质的来源及定性检测方法。
3. 巩固 重结晶、抽滤等有机合成中常用的基本操作。

实验原理

乙酰水杨酸又称阿司匹林，是常见的解热镇痛药物。常用的制备方法是在浓硫酸的催化下将水杨酸与乙酐（过量约 1 倍）作用，使水杨酸分子中酚羟基上的氢原子被乙酰基取代而生成乙酰水杨酸。乙酐在反应中既作为酸化剂又作为反应溶剂。反应完成后，加水把乙酐分解成水溶性的乙酸，就可以得到粗品阿司匹林结晶。反应式为：



反应温度控制在 $75^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ，温度过高，将增加副产物如水杨酰水杨酸、乙酰水杨酰水杨酸等的生成，主要副反应如下：



上述反应得到粗制阿司匹林，粗产品除上述副产物外还有未反应的水杨酸等杂质，必须经过纯化处理。常用的纯化方法是重结晶法。其原理是选择适当的溶剂，利用混合物中各组分在不同的温度下溶解度的差异，以分离杂质，达到纯化的目的。

重结晶的一般做法是先将粗制品溶于适当的热溶剂中制成饱和溶液，趁热过滤除去不溶性杂质（必要时须脱色）。再将滤液冷却或蒸发，使结晶慢慢析出，而杂质留在母液中，减压过滤，即得精制品。重结晶效果好坏，取决于样品的纯度和溶剂的选择，常需进行几次，才得纯品。

在重结晶时，所选择的要想溶剂必须具备下列条件：

1. 不与被提纯物质起化学反应。
2. 对被提纯物应是热时易溶，冷时难溶或不溶。
3. 对杂质或不溶或溶解度很大，不致随结晶一道析出。
4. 容易挥发，易与结晶分离除去。

本实验采用乙醇－水混合溶剂重结晶的方法，除去阿司匹林粗品中所含的杂质（未反应的水杨酸）。

仪器与药品

1. **仪器** 50ml 锥形瓶（配胶塞）、100ml 烧杯、试管、抽滤装置、控温水浴箱。
2. **药品** 水杨酸、乙酸酐、浓硫酸、饱和碳酸氢钠、6mol/L 盐酸，95% 乙醇、0.1mol/L FeCl_3 。主要试剂的物理常数见表 4-13。

表 4-13 主要试剂的物理常数

试剂	相对分子质量	熔点（℃）	沸点（℃）	密度（ d_4^{20} ）	水溶性
水杨酸	138.12	159	211	1.443	微溶于冷水， 易溶于热水
乙酸酐	102.09	-73	139	1.082	在水中分解
乙酰水杨酸	180.16	135~138	—	1.350	微溶于水

实验步骤

1. **制备** 取 50ml 小锥形瓶一个，加入水杨酸 3g 和乙酸酐 10ml，再加浓硫酸 5 滴，盖上小漏斗，置于 80℃ ~90℃ 水浴中，轻轻摇动小锥形瓶使水杨酸溶解。在此温度下继续加热 10~15 分钟，不时加以振摇。反应完毕，取出小锥形瓶，冷至室温，会发现乙酰水杨酸结晶析出。如不结晶，可用玻璃棒摩擦瓶壁并将反应物置于冰水中冷却使结晶产生。加入 75ml 水，将混合物继续在冰水浴中冷却 20 分钟，待结晶完全析出后，减压过滤。用少量冷水洗涤结晶 1~2 次，抽干。即得乙酰水杨酸粗品。

2. **产品精制** 将抽干的乙酰水杨酸粗品移入一个干净的烧杯中，边搅拌边缓慢加入适量（约 40ml）饱和碳酸氢钠溶液至无 CO_2 放出。缓慢加入饱和碳酸氢钠的目的是为了防止 CO_2 气体产生过快引起溶液外溢。

将反应液进行抽滤，除去不溶性杂质（水杨酸的缩合物等）。将滤液转移至 100ml 烧杯中，边搅拌边加入 6mol/L 盐酸 12ml，使晶体析出。在冰水浴中冷却 5 分钟后抽滤，并用蒸馏水洗涤 2~3 次后抽干，即得纯化后的晶体。最后用滤纸将纯化后的晶体吸干、称重，记录合成产品的质量并计算产率。

为了得到更纯的产品，可将上述产物溶于乙酸乙酯中（需 6~10ml），溶解时，应在水浴上小心加热。如有不溶物出现，可用预热过的玻璃漏斗趁热过滤。将滤液冷却至室温，乙酰水杨酸析出。如不析出晶体，可在水浴上稍加浓缩，并将溶液置于冰水中冷却，或用玻璃摩擦烧杯壁，析出晶体，抽滤，收集产品。称重。

3. 纯度检查 分别取粗品及纯品少许，用 95% 乙醇 2ml 溶解，加入 0.1mol/L 三氯化铁溶液 1~2 滴，观察颜色变化。根据有无紫红色出现以及紫红色的深浅，判断纯度大小。

本实验约需 4 小时。

⚠ 注意事项

1. 减压过滤又叫抽气过滤（简称抽滤），装置如图 4-31 所示。抽滤瓶的侧管用耐用的橡皮管和水泵相连（最好接安全瓶）。布氏漏斗中铺的圆形滤纸比漏斗内径略小，使其紧贴于漏斗的底壁。在抽滤前先用少量溶剂把滤纸润湿，然后打开水泵将滤纸吸紧，防止固体在抽滤时自滤纸边沿吸入瓶中。借玻棒帮助，将液体和晶体倒入漏斗中，并用少量溶剂洗出黏附于容器壁上的晶体。关闭水泵前，必须先将抽滤瓶与水泵间连接的橡皮管拆开，或将安全瓶上的活塞打开接通大气，以免水倒吸入抽滤瓶内。

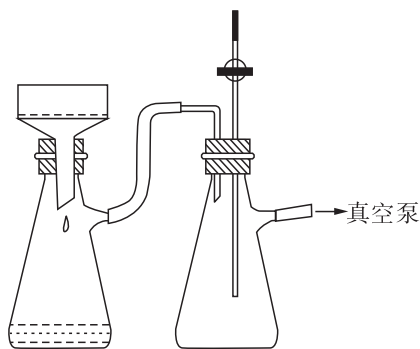


图 4-31 抽滤装置

2. 混合溶剂重结晶的方法是把对被提纯物质溶解度很大或溶解度很小的而又能互溶的两种溶剂（例如水和乙醇）混合起来，先将纯化的物质溶解于热的良溶剂中。若有不溶物则趁热过滤；如有色则加活性炭脱色后趁热过滤。于此热溶液中小心加入热的不良溶剂，直至所呈现的浑浊不消失为止。再稍加热使溶液透明，最后将混合物冷却，使结晶自溶液中析出。

3. 反应温度不宜过高，否则将有副反应发生。例如生成水杨酰水杨酸。

4. 加热至沸仍有不溶物或溶液混浊，则要过滤。过滤前，滤纸先用热乙醇润湿。

5. 干燥方法有多种，置于空气中风干；红外灯下烤干；置于表面皿中于沸水浴上烘干。

⚠ 思考题

1. 反应容器为什么要干燥无水？有水存在时，对合成反应有什么影响？
2. 何谓酰化反应？常用的酰化剂有哪些？

3. 减压过滤时应注意些什么？

(甘琳琳)

实验十八 正溴丁烷的制备

实验目的

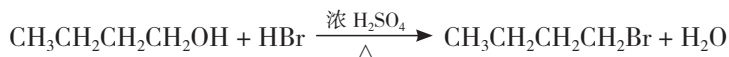
1. **掌握** 以溴化钠和正丁醇与浓硫酸共热制备正溴丁烷的原理和方法，带有害气体吸收装置的加热回流操作。

2. **熟悉** 巩固洗涤、干燥和蒸馏操作。

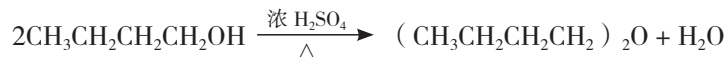
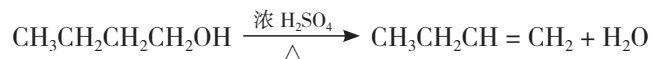
实验原理

正溴丁烷是由正丁醇与溴化钠、浓硫酸共热而制得的。

主反应：



副反应：



仪器与药品

1. **仪器** 100ml 圆底瓶、回流冷凝管、干燥管、玻璃漏斗、250ml 烧杯、加热蒸馏装置等。

2. **药品** 浓硫酸、正丁醇、溴化钠、无水氯化钙、饱和碳酸氢钠溶液、饱和亚硫酸氢钠溶液，沸石等。主要试剂的物理常数见表 4-14。

表 4-14 主要试剂的物理常数

名称	相对分子质量	性状	密度(d_4^{20})	沸点(℃)	溶解度(g/100ml)		
					水	醇	醚
正丁醇	74.12	无色透明液体	0.80978	117.7	7.920		
正溴丁烷	137.03	无色透明液体	1.299	101.6	不溶		

实验步骤

1. **仪器安装** 按图 3-5 中带吸收装置的回流装置图安装仪器。有害气体吸收装置的漏斗要靠近水面，但不能浸入水中，以免水倒吸。

2. **加料** 在 100ml 圆底瓶中，加入 10ml 水，慢慢加入 12ml 浓硫酸（0.22mol），混匀并冷却至室温。加入正丁醇 7.5ml（0.08mol），混合后加入 10g（0.10mol）研细的溴化钠，充分振摇，然后加入几粒沸石，装上回流冷凝管。在冷凝管上端接一吸收废气的装置。

3. **加热回流** 在石棉网上用小火加热至沸，并始终保持微沸状态，回流 30 分钟左右，反应时间过长，也不会增加产率。正常的情况下，反应液中油层呈淡黄色，冷凝管顶端亦无溴化氢逸出。

4. **分离粗产品** 待反应液冷却后，改回流装置为蒸馏装置，蒸出粗产品（注意判断粗产物是否蒸完）。

5. 产品精制

（1）**洗涤粗产物** 将馏出液移至分液漏斗中，加入等体积的水洗涤（产物在下层），静置分层后，将产物转入另一干燥的分液漏斗中，用等体积的浓硫酸洗涤。尽量移去硫酸层（下层）。有机层依次用等体积的水（除硫酸）、饱和碳酸氢钠溶液（中和未除尽的硫酸）洗涤后，转入干燥的锥形瓶中，加入 0.5g 的无水氯化钙干燥，摇动锥形瓶，直到液体清亮为止，需 30 分钟左右。

（2）**收集产物** 将干燥好的产物移至蒸馏瓶中，在石棉网上加热蒸馏，收集 99℃ ~ 103℃ 的馏分，产量 6~7g。

本实验约需 2 小时。

注意事项

1. 稀释浓硫酸要注意安全，少量多次，充分放热，冷至室温。

2. 在加料过程中和反应回流时需振摇，否则反应不充分，影响产量。

3. 反应终点和粗蒸馏终点的判断，是本实验成败的关键。正溴丁烷是否蒸完，可从下几方面判断：①馏出液是否由混浊变为澄清；②蒸馏瓶中的上层油状物是否消失；③冷凝管的管壁是否透明，若透明则表明蒸馏已达终点；④用试管收集几滴馏出液，加水摇动观察有无油珠出现。如无，表示馏出液中已无有机物，蒸馏完成。

4. 用水洗涤过量的正丁醇。如洗后产物呈红色，可用少量的饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤以除去因浓硫酸氧化作用生成的游离溴。

5. 浓硫酸可洗去粗产品中少量未反应的正丁醇和副产物丁醚等杂质。否则，正丁醇和正溴丁烷可形成共沸物而难以除去。

思考题

1. 加料时，是否可以先使溴化钠与浓硫酸混合，然后加正丁醇和水？为什么？
2. 浓硫酸有何作用？其用量及浓度对实验有何影响？
3. 反应后的粗产物中含有哪些杂质？各步洗涤的目的何在？
4. 为什么用饱和碳酸氢钠溶液洗涤前先要用水洗一次？
5. 干燥剂无水氯化钙除了用来除水外，还有何作用？

(秦子平)

第三节 有机化合物的性质与官能团测试实验

实验十九 烃和卤代烃的性质

实验目的

1. 掌握 烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃的鉴别方法。
2. 了解 乙炔的制取方法。
3. 验证 烃和卤代烃的主要化学性质。

实验原理

1. 烷烃具有稳定性。室温时，烷烃与 KMnO_4 、 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等均不发生化学反应。
2. 烯烃的化学性质非常活泼。室温时，烯烃与 KMnO_4 等强氧化剂发生氧化反应，但不能被 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 等弱氧化剂氧化；易与 X_2 、 HX 等发生加成反应。
3. 水与碳化钙反应生成乙炔。炔烃的性质与烯烃相似，非常活泼，与 KMnO_4 、 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等在室温时立即反应：末端炔烃与 $\text{AgNO}_3/\text{氨}$ 溶液发生反应，生成白色炔化银沉淀。
4. 芳香烃具有特殊的稳定性，即芳香性。在一定条件下，芳香烃能发生硝化、磺化、卤代等取代反应；芳环侧链含有 $\alpha\text{-H}$ 的烷基苯，室温时，与 KMnO_4 等强氧化剂发生氧化反应，使 KMnO_4 褪色。
5. 多数卤代烃可与 $\text{AgNO}_3/\text{醇}$ 溶液发生取代反应，而且不同类型卤代烃反应活性不同，根据出现卤化银沉淀的快慢可以区分不同类型的卤代烃。

仪器与药品

1. 仪器 试管（大、小），试管夹，铁架台，带导管的塞子，酒精灯，烧杯（250ml、100ml），温度计，药匙，量筒，石棉网，棉花，火柴。

2. 药品 0.03mol/L KMnO_4 溶液、3mol/L H_2SO_4 溶液、液状石蜡、饱和溴水、精制石油醚、松节油、0.05mol/L 硝酸银溶液、0.5mol/L 氨水、碳化钙 (CaC_2)、饱和食盐水、浓硝酸、浓硫酸、苯、甲苯、0.1mol/L 硝酸银醇溶液、1-氯丁烷、1-溴丁烷、1-碘丁烷、氯化苄、氯苯。

实验步骤

1. 烷烃的性质

(1) 氧化反应 取试管 2 支，加入 0.03mol/L KMnO_4 溶液 1ml，3mol/L H_2SO_4 溶液 2 滴，摇匀，再分别加入液状石蜡（高级烷烃的混合物、沸点在 300°C 以上），精制石油醚（低级烷烃的混合物、极易燃烧、操作时应远离火源）各 1ml，振荡，观察有无颜色变化，记录并解释所发生的现象。

(2) 加成反应 取试管 2 支，加入 1ml 饱和溴水，再分别加入液状石蜡、精制石油醚各 1ml，振荡，观察有无颜色变化，记录并解释发生的现象。

2. 烯烃的性质

(1) 氧化反应 取试管 1 支，加入 0.03mol/L KMnO_4 溶液 1ml 和 3mol/L H_2SO_4 溶液 2 滴，摇匀，再加入松节油（含环烯烃）1ml，振荡，观察有无颜色变化，记录并解释发生的现象。

(2) 加成反应 取试管 1 支，加入饱和溴水 1ml，再加入松节油 1ml，振荡，观察有无颜色变化，记录并解释发生的现象。

(3) 取代反应 取 0.05mol/L 硝酸银溶液 0.5ml 于试管中，边振荡边滴加稀氨水，直到沉淀恰好溶解为止，再加入松节油 1ml，振荡，观察现象。记录并解释发生的现象。

3. 炔烃的性质

(1) 乙炔的制取 在大试管里加入 3~4ml 饱和食盐水，再加入几小块碳化钙（电石），立即将一团疏松的棉花塞进试管的上部，并塞上带导管的塞子。记录现象并写出化学反应式。

(2) 乙炔的性质 将乙炔气体的导管插入 3 支分别盛有 2ml 0.03mol/L KMnO_4 溶液和 5 滴 3mol/L H_2SO_4 溶液、2ml 饱和溴水、2ml $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液的试管中，观察现象，记录、解释发生的变化，并写出有关的反应式。

4. 芳香烃的性质

(1) 硝化反应 取干燥大试管 2 支，每支试管中加入浓硝酸和浓硫酸各 2ml，摇匀。待混合酸冷却后，向一支试管中加入 1ml 苯，另一支试管中加入 1ml 甲苯，边加边不断振荡，混匀后将 2 支试管放在 60°C 的水浴中加热。约 10 分钟后，将 2 支试管里的液体物质分别倒入盛有 20ml 水的小烧杯中。观察生成物的颜色、状态，并闻其气味，写出反应式。

实验完毕，将烧杯中的生成物倒入指定容器中。

(2) 磺化反应 取干燥大试管 2 支，各加入 2ml 浓硫酸，然后向一支试管中加入 1ml 苯，另一支试管中加入 1ml 甲苯，摇匀后分别将试管放在 80℃ 水浴中加热并不断振荡，开始反应物形成乳浊液，然后逐渐溶解，待完全溶解后，放冷。再将 2 支试管中的反应物分别倒入盛有 20ml 冷水的小烧杯中，观察生成物的颜色、状态。记录现象并写出化学反应式。

(3) 氧化反应 取试管 2 支，各加入 0.03mol/L KMnO_4 溶液 5 滴和 3mol/L H_2SO_4 溶液 2 滴，然后分别加入 1ml 苯和 1ml 甲苯，剧烈振荡几分钟后，观察颜色变化，记录并解释发生的现象。

5. 卤代烃的性质

(1) 不同烃基的卤代烃与硝酸银醇溶液反应 取干燥试管 3 支，各加入 1ml 0.1mol/L 硝酸银醇溶液，再分别加入 1-氯丁烷、氯化苄和氯苯各 3 滴，边加边振荡试管，注意观察每支试管中是否有沉淀出现，记下出现沉淀的时间。大约过 5 分钟后，再把没有出现沉淀的试管放在水浴里，加热到微沸，注意观察这些试管里有没有沉淀出现，并记下出现沉淀的时间，解释上述变化并写出反应式。

(2) 不同卤原子的卤代烃与硝酸银醇溶液反应 取干燥试管 3 支，各加入 0.1mol/L 硝酸银醇溶液 1ml，然后分别加入 1-氯丁烷、1-溴丁烷和 1-碘丁烷各 3 滴。振荡试管，注意观察 3 支试管中沉淀生成的速度和颜色，过 5 分钟后，再把没有出现沉淀的试管放在水浴里，加热到微沸，再观察有没有沉淀出现，记录并解释发生的现象。

十 注意事项

1. 溴蒸气有毒，溴水会灼伤皮肤，使用时应注意安全。取用溴水应在通风橱中进行，需戴防护手套，不可与皮肤接触。若滴在手上应立即用 2% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液或酒精洗去，然后涂上甘油。

2. 浓硝酸和浓硫酸都有很强的腐蚀性，使用时应特别小心。如若不慎滴到手上，立即用大量的水冲洗，然后用 5% NaHCO_3 溶液洗涤后，涂上软膏。

3. 水与碳化钙反应非常剧烈，用饱和食盐水可有效地减缓反应，平稳地产生乙炔气流；干燥的金属炔化物易爆炸，实验完毕，立即用稀硝酸销毁金属炔化物，不得随便丢弃。

4. 苯、甲苯、硝基苯、卤代烃均有毒，芳香烃和卤代烃的性质实验必须在通风橱中进行。

5. 硝化反应的温度不宜超过 60℃，否则硝酸会分解，苯亦挥发损失：实验完毕，需将烧杯或试管中的生成物回收至指定容器中。

思考题

1. 制取乙炔时为什么用饱和食盐水来代替水与电石反应？
2. 金属炔化物有什么特性？实验后应如何处理？
3. 在卤代烃的性质实验中，为什么用硝酸银醇溶液而不要用硝酸银水溶液？

(岑春田)

实验二十 醇、酚、醚的化学性质

实验目的

1. 掌握 伯、仲、叔醇，具有邻二醇结构多元醇以及苯酚等物质鉴别。
2. 了解 乙醚中过氧化物的检验方法。
3. 验证 醇、酚、醚的主要化学性质。

实验原理

醇的官能团是羟基，其化学反应主要发生在羟基及与羟基相连的碳上，主要包括 O—H 键和 C—O 键的断裂，此外，由于 α -H 原子有一定的活泼性，因此还能发生氧化反应。具有邻二醇结构的多元醇，能与氢氧化铜作用生成深蓝色的物质。

由于酚羟基氧原子上的未共用电子对与苯环的 π 电子形成了 p- π 共轭体系，使氧原子上的电子云密度降低，增强了氢氧键的极性，所以苯酚显弱酸性。而 p- π 共轭体系的形成，使苯环上的电子云密度增加，尤其是在羟基的邻、对位电子云密度更高，因此苯酚极易发生取代反应，如能与溴水生成白色沉淀。大多数酚类都能和三氯化铁溶液发生显色反应。酚类很容易被氧化。

仪器与药品

1. 仪器 试管、100ml 烧杯、水浴箱、酒精灯。
2. 药品 无水乙醇、金属钠、酚酞试液、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、3mol/L 硫酸、0.17mol/L 重铬酸钾溶液、卢卡斯试剂、2.5mol/L 氢氧化钠溶液、乙醇、0.3mol/L 硫酸铜溶液、甘油、0.2mol/L 苯酚溶液、饱和碳酸氢钠溶液、苯酚、饱和溴水、0.2mol/L 邻苯二酚溶液、0.2mol/L 苯甲醇溶液、0.06mol/L 三氯化铁溶液、0.03mol/L 高锰酸钾溶液。

实验步骤

1. 醇与金属钠的反应 取干燥试管 1 支，加入无水乙醇 0.5ml，再加入新切的绿豆大小的金属钠一粒，观察和解释变化。冷却后，加入纯化水少许，然后再加入酚酞试液 1 滴，观察和解释变化。

2. 醇的氧化 取试管 4 支，分别加入正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、纯化水各 3 滴。然后在以上 4 支试管中分别加入 3mol/L 硫酸、0.17mol/L 重铬酸钾溶液各 2~3 滴，振摇，观察和解释变化。

3. 与卢卡斯试剂的反应 取干燥试管 3 支，分别加入正丁醇、仲丁醇、叔丁醇各 3 滴，在 50℃~60℃ 水浴预热片刻。然后同时向 3 支试管中加入卢卡斯试剂 1ml，振摇，观察和解释变化。

4. 甘油与氢氧化铜的反应 取试管 2 支，各加入 2.5mol/L 氢氧化钠溶液 1ml 和 0.3mol/L 硫酸铜溶液 10 滴，摇匀，观察现象。然后分别加入乙醇 2~3 滴、甘油 2~3 滴，振摇，观察变化。然后往深蓝色溶液中滴加浓盐酸到酸性，观察和解释变化。

5. 酚的弱酸性试验 取试管 2 支，编号，再各加入少许苯酚和 1ml 纯化水，振摇，观察现象。往 1# 试管中加 2.5mol/L 氢氧化钠溶液数滴，振摇，观察现象；往 2# 试管中加饱和碳酸氢钠溶液 1ml，振摇，观察和解释变化。

6. 溴与苯酚的反应 在试管中加 0.2mol/L 苯酚溶液 2 滴，逐滴加饱和溴水，振摇，直至白色沉淀生成，观察和解释变化。

7. 酚与三氯化铁的反应 取试管 3 支，分别加入 0.2mol/L 苯酚溶液、0.2mol/L 邻苯二酚溶液、0.2mol/L 苯甲醇溶液各数滴，再各加入 0.06mol/L 三氯化铁溶液 1 滴，振摇，观察和解释变化。

8. 酚的氧化 在试管中加入 2.5mol/L 氢氧化钠溶液 5 滴、0.03mol/L 高锰酸钾溶液 1~2 滴，再加入 0.2mol/L 苯酚溶液 2~3 滴，观察和解释变化。

9. 乙醚与浓硫酸的作用（铎盐的生成） 取 2ml 浓硫酸放在试管里，在冰水中冷却到 0℃ 后，小心倒入事先用冰冷却好的乙醚 1ml，观察现象并嗅其气味。然后把试管内的液体倒入盛有 5ml 冰水的另一试管内，同时振荡和冷却，观察现象并嗅其气味。

10. 过氧化物的检验 取 2ml 乙醚于试管中，随即加入 5% 碘化 -1% 淀粉试剂 1ml。如溶液变蓝，表示有过氧化物存在。

⚠ 注意事项

1. 醇与金属钠反应的关键操作是试管和试剂必须是无水的，如果本实验过程中有水存在，金属钠首先是和水发生反应，反应会很剧烈，并会对实验结果产生干扰。

2. 叔醇分子中没有 α -H，不能被重铬酸钾所氧化，但在强酸性条件下，叔醇有可能发生脱水反应，生成烯烃，烯烃氧化为羧酸和酮，所以会观察到橙红色变绿色，即出现“假氧化”现象。因此，本实验过程中，只要观察到伯醇、仲醇被氧化后，即可停止实验，以避免出现假氧化现象。

3. 卢卡斯试剂，只适用于区分含 6 个碳原子以下的伯、仲、叔醇，而不能用来鉴

别醇与其他物质。

4. 进行具有邻二醇结构的多元醇的鉴别实验时，应先制备氢氧化铜，然后加入醇，才能观察到非常明显的变化。而且制备氢氧化铜时，氢氧化钠略过量。

5. 苯酚有较强的腐蚀性，使用苯酚时，要注意安全。

6. **卢卡斯试剂的配制** 将 34g 溶解过的无水氯化锌溶于 23ml 浓盐酸中，冷却，以防氯化氢逸出，约得 35ml 溶液。

思考题

1. 苯酚为什么能溶于氢氧化钠和碳酸钠溶液中，而不溶于碳酸氢钠溶液？
2. 为什么可用卢卡斯试剂来鉴别伯醇、仲醇和叔醇？
3. 可用什么方法来区分一元醇和具有邻二醇结构的多元醇？
4. 为什么乙醇与金属钠作用时必须使用干燥试管和无水乙醇？

(岑春田)

实验二十一 醛和酮的性质

实验目的

1. **掌握** 醛和酮的鉴别方法。
2. **验证** 醛和酮的主要化学性质。

实验原理

1. **加成反应** 2, 4-二硝基苯肼等羰基试剂与醛、酮反应，不停留在加成阶段，而是继续脱水，生成缩合产物。
2. **碘仿反应** 在强碱性的条件下，同碳上含有 3 个 α -H 的醛、酮或醇，都可以与 NaIO 作用，生成 CHI₃ 沉淀。
3. **银镜反应** 醛与托伦试剂发生银镜反应，而酮则不反应。
4. **斐林反应** 甲醛与斐林试剂反应生成铜镜，而其他脂肪醛与斐林试剂反应生成 Cu₂O 沉淀。芳香醛、酮等不与斐林试剂反应。
5. **希夫反应** 醛与希夫试剂反应显特殊颜色。甲醛与希夫试剂所显的颜色遇硫酸不褪色，而其他醛与希夫试剂所显的颜色遇硫酸褪色。
6. 临床上常用亚硝酰铁氰化钠溶液、氨水与丙酮的显色反应检查患者尿液中是否含有丙酮。

仪器与药品

1. 仪器 大试管、小试管、烧杯（250ml）、温度计（100℃）、石棉网、酒精灯。
2. 药品 甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮、乙醇、2, 4-二硝基苯肼试剂、碘试剂、2mol/L 氢氧化钠溶液、0.05mol/L 硝酸银、0.5mol/L 氨水、斐林溶液 A、斐林溶液 B、0.05mol/L $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 、希夫试剂。

实验步骤

1. 醛、酮与 2, 4-二硝基苯肼的反应 取 4 支试管, 分别加入 3 滴甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛, 再各加入 10 滴 2, 4-二硝基苯肼试剂, 充分振荡后, 静置片刻, 记录并解释发生的现象。

2. 碘仿反应 取 4 支试管, 分别加入 5 滴甲醛、乙醛、乙醇、丙酮, 再各加入 10 滴碘试剂, 然后分别滴加 2mol/L 氢氧化钠溶液至碘的颜色恰好褪去。振荡, 观察有无沉淀生成, 若无沉淀, 可在温水浴中温热数分钟, 冷却后再观察。记录并解释发生的现象。

3. 银镜反应 在 1 支大试管中加入 2ml 0.05mol/L 硝酸银溶液, 再加入 1 滴 2mol/L 氢氧化钠溶液。然后边振荡边滴加 0.5mol/L 氨水, 至生成的沉淀恰好溶解, 即为托伦试剂。把托伦试剂分装在 4 支洁净的试管中, 分别加入 2 滴甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛, 摇匀后放在热水浴中加热, 观察现象。记录并解释发生的现象。

4. 斐林反应 在大试管中加入 2ml 斐林溶液 A 和 2ml 斐林溶液 B, 混合均匀, 即为斐林试剂。把斐林试剂分装到 4 支洁净的试管中, 再分别加入 2 滴甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛, 振荡, 放在热水浴中加热, 观察现象。记录并解释发生的现象。

5. 希夫反应 取 4 支试管, 分别加入 5 滴甲醛、乙醛、乙醇、丙酮, 然后各加入 10 滴希夫试剂, 观察现象。记录并解释发生的现象。

6. 丙酮的鉴定 取 2 支试管, 各加入 1ml 0.05mol/L $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 和 10 滴 0.5mol/L 氨水, 摇匀, 再分别加入 5 滴乙醛和丙酮, 摇匀, 观察现象。记录并解释发生的现象。

注意事项

1. 2, 4-二硝基苯肼试剂的配制 称取 2, 4-二硝基苯肼 3g, 溶于 15ml 浓硫酸中, 将此溶液慢慢加入到 70ml 95% 乙醇中, 再用纯化水稀释至 100ml, 过滤。将 2, 4-二硝基苯肼试剂贮存于棕色瓶中。

2. 碘试剂的配制 称取 2g I_2 和 5g KI, 溶于 100ml 纯化水中。

3. 碘仿反应注意事项 进行碘仿反应时应注意样品不能过多, 否则生成的碘仿可能会溶于醛或酮中。另外, 滴加氢氧化钠溶液时也不能过量, 至溶液呈淡黄色（有微

量的碘存在)即可。

4. 进行银镜反应 将试管洗涤干净,加入的碱液不要过量,否则会影响实验效果。另外,反应时必须采用水浴加热,以防生成具有爆炸性的雷酸银而发生意外,实验完毕,立即用稀硝酸洗去银镜。

5. 斐林试剂的配制 称取 5g 硫酸铜晶体溶于 100ml 蒸馏水中,即得斐林试剂 A。称取 17g 酒石酸钾钠溶于 20ml 热水中,加入 20ml 5mol/L 氢氧化钠溶液,再加纯化水稀释到 100ml,即得斐林试剂 B。斐林试剂不稳定,两种溶液要分别贮存,使用时等体积混合即可。

6. 斐林试剂与醛反应 反应时,溶液的颜色由蓝色转变为绿色,再变为黄色进而生成砖红色的氧化亚铜(甲醛反应后生成金属铜)。芳香醛、酮不能与斐林试剂反应,但因斐林试剂加热时间过长也会分解产生砖红色的氧化亚铜沉淀,出现假阳性反应。

7. 希夫试剂的配制 称取 0.2g 品红盐酸盐溶于 100ml 热水中,冷却后,加入 2g 亚硫酸氢钠和 2ml 浓盐酸,加纯化水稀释到 200ml,待红色褪去即可使用。若呈浅红色,可加入少量活性炭混匀,过滤。将希夫试剂贮存于棕色瓶中。

思考题

1. 进行银镜反应要注意什么?
2. 使用希夫试剂鉴别醛,应该注意什么?

(岑春田)

实验二十二 羧酸和取代羧酸的性质实验

实验目的

1. 掌握 羧酸和取代羧酸的鉴别方法。
2. 验证 羧酸、取代羧酸的主要化学性质。

实验原理

1. 羧酸具有酸性 低级羧酸与水混溶,其水溶液具有酸性,可用 pH 试纸进行检验;羧酸与氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等作用生成羧酸盐,羧酸盐遇到无机强酸时,羧酸可被游离而析出,利用此性质可分离精制羧酸。

2. 甲酸、草酸的还原性 甲酸分子含有醛基,具有还原性,可与托伦试剂反应生成银镜;与斐林试剂生成砖红色氧化亚铜沉淀,也能被高锰酸钾氧化;草酸具有还原性,也能被高锰酸钾氧化。

3. 酯化反应 在浓硫酸的催化作用下,羧酸与醇反应可生成具有香味的酯。

4. 取代羧酸的酸性 取代羧酸主要有卤代酸、羟基酸、酮酸和氨基酸，取代羧酸也具有酸性，大多数取代羧酸的酸性比相应羧酸的酸性强。

5. 水杨酸与三氯化铁反应 酚酸中含有酚羟基，因此酚酸可与三氯化铁溶液反生显色反应。

6. α -氨基酸与茚三酮反应 α -氨基酸与茚三酮的水合物在溶液中共热，最终生成蓝紫色的化合物。

十 仪器与药品

1. 仪器 试管、试管夹、药匙、酒精灯、100ml 烧杯、250ml 烧杯、温度计、量筒、石棉网、点滴板、火柴。

2. 药品 甲酸、醋酸、草酸、苯甲酸、5%NaOH 溶液、无水碳酸钠、乳酸、酒石酸、三氯乙酸、5% 盐酸溶液、0.1mol/L AgNO_3 溶液、0.1mol/L 氨水、0.5% KMnO_4 溶液、3mol/L H_2SO_4 溶液、冰醋酸、无水乙醇、浓硫酸、水杨酸、乙酰水杨酸、1% 甘氨酸溶液、1% 酪氨酸悬浊液、0.05mol/L 三氯化铁溶液、茚三酮试剂、广泛 pH 试纸。

十一 实验步骤

1. 羧酸的性质

(1) 酸性 取三支试管，分别加入 5 滴甲酸、醋酸和草酸晶体少许，再加入 1ml 蒸馏水，振摇。用广泛 pH 试纸测其近似 pH 值，记录并比较三种酸的酸性强弱。

(2) 与碱反应 取一支试管，加入少许苯甲酸晶体和 1ml 蒸馏水，振荡试管。观察晶体溶解情况，再向试管中滴加 5%NaOH 溶液直至溶液澄清，然后再逐滴加入 5% 盐酸溶液，观察、记录并解释实验现象。

(3) 与碳酸盐反应 取一支试管，加入少量无水碳酸钠，再滴加醋酸 2~3ml。观察、记录并解释实验现象。

2. 甲酸和草酸的还原性

(1) 与托伦试剂的反应 取一支洁净的试管，加入 3 滴甲酸，用 5%NaOH 溶液中和至碱性。再加入 1ml 新配制的银氨溶液，充分振荡试管后放入 50℃ ~60℃ 的水浴中加热数分钟，观察、记录并解释实验现象。

(2) 与高锰酸钾的反应 取两支试管，分别加入 10 滴甲酸、草酸晶体少许，再各加入 3 滴 0.5% KMnO_4 溶液和 10 滴 3mol/L H_2SO_4 溶液，振摇后加热至沸，观察、记录并解释实验现象。

3. 酯化反应 取一支干燥的试管，加入冰醋酸和无水乙醇各 1ml，边摇边加入 10 滴浓硫酸，将试管放入 60℃ ~70℃ 的水浴中温热约 10 分钟，取出试管，将其浸入冷水中进行冷却，最后向试管内加入 5ml 蒸馏水，注意观察试管中生成物的外观，闻其

气味。记录并解释发生的现象。

4. **取代羧酸的酸性** 取三支试管，分别加入 2 滴乳酸、酒石酸、三氯乙酸各少许，再分别加入蒸馏水 1ml，振荡试管，观察溶解情况。然后分别用广泛 pH 试纸测其近似 pH 值，记录并解释 3 种酸的酸性强弱。

5. **水杨酸和乙酰水杨酸与三氯化铁反应** 取两支试管，分别加入 0.05mol/L 三氯化铁溶液 1~2 滴，各加水 1ml，再向第一支试管中加入少许水杨酸晶体，第二支试管中加入少许乙酰水杨酸晶体。振荡试管，加热第二支试管，观察、记录并解释实验现象。

6. **茚三酮反应** 取二支试管，分别加入 1% 甘氨酸溶液 1% 酪氨酸悬浊液（用时应摇匀）各 1ml，然后各加入茚三酮试剂 2~3 滴振摇，在沸水浴中加热 10~15 分钟，观察、记录并解释实验现象。

注意事项

1. 银镜反应需在碱性介质中进行，由于甲酸的酸性较强，应先用碱中和甲酸至碱性后再滴加银氨溶液。若甲酸直接加入弱碱性的银氨溶液中，会使银氨溶液失效。

2. 酯化反应的温度不宜过高，若温度过高，乙酸乙酯和乙醇会挥发，使实验现象不明显。

3. 所有氨基酸与茚三酮反应都产生蓝紫色物质，只有脯氨酸和羟脯氨酸与茚三酮反应产生（亮）黄色物质，此反应十分灵敏，故利用该性质可鉴别氨基酸。酪氨酸悬浊液使用时应先摇匀。

思考题

1. 怎样鉴别甲酸、乙酸和草酸？
2. 为什么酯化反应要加浓硫酸？
3. 设计验证乙酸、碳酸、苯酚酸性强弱比较的实验方案。

（杨 梅）

实验二十三 含氮化合物和糖的性质实验

实验目的

1. **掌握** 伯胺、仲胺、叔胺、尿素及糖的鉴别方法。
2. **验证** 胺和尿素、糖的主要化学性质。

实验原理

1. 胺中氮原子上有一对孤电子，易与质子结合而具有碱性。6 个碳以下的胺易溶

于水，其水溶液可使 pH 试纸呈碱性反应。

2. 伯胺、仲胺的氮原子上有氢原子，可以发生酰化反应，而叔胺氮原子上无氢原子，则不能反应，故可用酰化反应来鉴别伯、仲、叔胺。兴斯堡（Hinsberg）反应是胺的磺酰化反应，该反应在碱性条件下进行。伯胺反应生成的磺酰胺氮上有一个氢，受磺酰基影响，具有弱酸性，可溶于碱成盐；仲胺反应生成的磺酰胺氮上无氢，不溶于碱；叔胺一般认为不发生反应。利用这一特性可鉴别或分离提纯伯、仲、叔胺。

3. 胺可与亚硝酸发生反应，不同的胺与亚硝酸反应所生成的产物不同。脂肪族伯胺与亚硝酸反应生成脂肪族重氮盐，分解放出氮气；芳香族伯胺与亚硝酸在低温下生成稳定的芳香重氮盐，芳香重氮盐能与活泼的芳香化合物发生偶联反应，如重氮苯盐与 β -萘酚反应得到橙色沉淀，利用这一现象能鉴别芳香伯胺。脂肪仲胺和芳香仲胺与亚硝酸反应均能生成稳定的 N-亚硝基化合物（黄色油状物或固体），利用这一反应现象可鉴别仲胺。脂肪族叔胺不发生亚硝化作用；芳香叔胺可生成对或邻芳香亚硝基化合物，对亚硝基芳香化合物一般具有颜色，借此可鉴别芳香叔胺。

4. 芳香胺中由于氨基对苯环的影响，容易与溴水反应生成 2, 4, 6-三溴苯胺白色沉淀。芳香胺也非常容易被氧化为有色物质。

5. 尿素具有弱碱性，将尿素加热到熔点（150℃~160℃）以上，发生缩合反应生成缩二脲。在缩二脲的碱性溶液中，滴加硫酸铜溶液而生成紫色物质，这一颜色反应即为缩二脲反应。

6. 糖类化合物是一类多羟基醛（酮）及其缩聚物和它们的衍生物。根据水解情况，可将糖类化合物可分为单糖、低聚糖和多糖三类。根据能否被弱氧化剂氧化分为还原糖和非还原糖。

7. 单糖分为醛糖和酮糖，还原性单糖都能被托伦试剂、斐林试剂、班氏试剂氧化；糖类物质与莫立许（Molisch）试剂反应都能显色，因此它是鉴定糖类物质一个常用方法。酮糖能与塞利凡诺夫（Seliwanoff）试剂反应，而醛糖不能，故用来区别醛糖和酮糖。

8. 双糖分为还原性双糖（如麦芽糖、乳糖）与非还原性双糖（如蔗糖）。还原性双糖能被托伦、斐林、班氏试剂氧化，非还原性糖没有上述性质。双糖分子可在酸或酶催化下水解成单糖而表现出单糖的还原性。

9. 淀粉是一种常见的多糖，在酸或酶催化下水解，最后水解成葡萄糖。碘与淀粉作用显蓝紫色，这是鉴定淀粉（同时也是鉴定碘）的灵敏反应。

✚ 仪器与药品

1. 仪器 试管、试管夹、水浴锅、点滴板、滴管、玻璃棒等。

2. 药品 浓盐酸、浓硫酸、稀硫酸、5% 碳酸钠溶液、10% 氢氧化钠溶液、亚硝酸钠、

0.05mol/L 高锰酸钾溶液、甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、尿素、苯磺酰氯、 β -萘酚碱液、6mol/L HCl、乙酸酐、饱和溴水、2% 硫酸铜、5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉、0.1% 碘溶液、5% 硝酸银、2% 氨水、斐林试剂 A、斐林试剂 B、班氏试剂、莫立许试剂、塞利凡诺夫试剂、pH 试纸、红色石蕊试纸、碘化钾淀粉试纸。

实验步骤

一、胺的性质

1. 胺的碱性 取两支试管，分别加入甲胺、苯胺各 5 滴，再加入 1ml 蒸馏水，振摇，观察溶解情况。然后用干净的玻棒分别蘸取甲胺和苯胺溶液点于 pH 试纸或红色石蕊试纸上，观察并比较它们的碱性强弱，记录并解释实验现象。

2. 与亚硝酸的反应 取三支试管，编号。分别加入苯胺、N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺各 3 滴，然后加入 0.5ml 浓盐酸及 0.5ml 水，将试管放在冰浴中冷却至 0℃，另取三支试管，各加入 0.3g 亚硝酸钠晶体和 2ml 水，振摇使其溶解，一并放入冰水浴中冷却。

1[#] 试管：往其中慢慢滴加亚硝酸钠溶液，不断振摇，直到溶液对碘化钾淀粉试纸呈现蓝色为止。加入数滴 β -萘酚碱液（0.4g β -萘酚溶液溶于 4ml 5% 的氢氧化钠中），观察现象有何变化。

2[#] 试管：往其中慢慢滴加亚硝酸钠溶液，直到有黄色固体或黄色油状物析出，用 10% 氢氧化钠溶液中和至碱性，观察现象有何变化。

3[#] 试管：按照同样方法加入亚硝酸钠溶液，有黄色固体生成，用 10% 氢氧化钠溶液中和至碱性，观察现象有何变化。

记录并解释实验现象。

3. 兴斯堡 (Hinsberg) 反应 取三支试管，分别加入 0.1ml 苯胺、0.1g N-甲基苯胺、0.1g N,N-二甲基苯胺，再各加入 5ml 10% 的氢氧化钠溶液和 3 滴苯磺酰氯，塞好塞子，剧烈摇晃 3~5 分钟，除去塞子，振摇下在水浴中加热 1 分钟，冷却后用试纸检验是否仍呈碱性，若不呈碱性，滴加 10% 的氢氧化钠溶液至呈碱性，观察并记录现象。然后再不断振摇，加入 6mol/L 的盐酸酸化，观察并记录反应现象。

4. 酰化反应 取一支干燥试管，分别加入 5 滴苯胺和乙酸酐，充分振摇后置沸水浴中加热 2 分钟，冷却后加入 10 滴 10% NaOH 溶液调至碱性，观察实验现象。

5. 与溴水反应 取一支试管，加入 2 滴苯胺和 5 滴蒸馏水，振荡后逐滴加入饱和溴水 2~3 滴，观察、记录并解释实验现象。

6. 氧化反应 取一支试管，加入 2 滴苯胺和 2ml 水，再加入 2 滴 0.05mol/L 的高锰酸钾溶液和 5 滴稀硫酸，振荡，观察是否有颜色变化。若没有反应现象，在热水浴上温热 2~3 分钟再进行观察。

7. 缩二脲反应 取一支干燥的试管，加入约 0.5g 固体尿素，在酒精灯上加热熔化，观察是否有气体放出，在试管口贴一小块湿润红色石蕊试纸检验气体的性质。继续加热至试管内物质凝固，冷却后加入 1~2ml 蒸馏水，振荡使固体尽可能溶解。将上层液倾入另一试管中，加入 3~4 滴 10% 氢氧化钠溶液及 1~2 滴 2% 硫酸铜溶液，观察颜色有何变化，记录并解释发生的现象。

二、糖的性质

1. 糖的还原性

(1) 与托伦试剂反应 取 5 支洁净的试管，分别加入新配制的托伦试剂 1ml，然后再分别加入 5 滴 5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉溶液，摇匀，将试管放入 50℃ ~60℃ 水浴中加热。观察、记录并解释现象。

(2) 与斐林试剂的反应 取 5 支试管，各加入 1ml 斐林试剂 A 和 1ml 斐林试剂 B，混匀，然后分别加入 5 滴 5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉溶液，摇匀，将试管放入沸水浴中加热 2~3 分钟，观察和记录现象并解释。

(3) 与班氏试剂的反应 取 5 支试管，各加入 1ml 班氏试剂，然后分别加入 5 滴 5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉溶液，摇匀，将试管放入沸水浴中加热 2~3 分钟，观察、记录并解释现象。

2. 糖的颜色反应

(1) 莫立许反应 取 5 支试管，分别加入 5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉溶液各 1ml，再向试管中分别加入 2 滴新配制的莫立许试剂。混合均匀后，将试管倾斜，沿试管壁慢慢加入 1ml 浓硫酸（勿摇动试管），使硫酸与糖溶液之间有明显分层。观察液面交界处有无颜色变化。若无颜色变化，可在水浴中温热再观察变化，记录并解释反应现象。

(2) 塞利凡诺夫反应 取 5 支试管，分别加入塞利凡诺夫试剂（间苯二酚—盐酸）各 1ml，再向试管分别滴入 10 滴 5% 葡萄糖、5% 果糖、5% 蔗糖、5% 麦芽糖、2% 淀粉溶液，混合均匀后，将试管同时放入沸水浴中加热 2 分钟，观察、记录现象并解释。

3. 淀粉与碘的反应 取一支试管，加入 2% 淀粉溶液 1ml，再加入 1 滴 0.1% 碘溶液，观察颜色变化。将试管放入沸水中加热 5~10 分钟，观察现象。取出试管冷却后，观察颜色变化，记录并解释现象。

4. 糖类的水解

(1) 蔗糖的水解 取 2 支试管, 分别加入 5% 蔗糖 1ml, 然后向一支试管中加入 3 滴浓盐酸, 另一支试管中加入 3 滴蒸馏水, 混合均匀后, 将两支试管同时放入水浴中加热 5~10 分钟。取出两支试管, 冷却后第一支试管加入 5% 碳酸钠溶液中和至弱碱性(无气泡放出为止, 或用 pH 试纸检验), 然后在两支试管中各加入 10 滴班氏试剂, 摇匀, 再将两支试管放入沸水浴中加热 2~3 分钟, 观察并比较两支试管的颜色变化, 记录并解释现象。

(2) 淀粉的水解 取一支试管, 加入 2ml 2% 淀粉溶液和 3 滴浓盐酸, 摇匀后放入沸水浴中加热, 加热至 10~15 分钟, 取出 3 滴反应液滴在点滴板上, 用碘试剂检验, 直到不变色即可。取出试管, 向其中滴加 5% 碳酸钠溶液至弱碱性(无气泡放出为止, 或用 pH 试纸检验)。然后加入班氏试剂 1ml, 摇匀, 放入沸水浴中加热 2~5 分钟, 观察、记录并解释现象。

注意事项目

1. 苯胺毒性很大, 能渗入皮肤引起中毒现象, 注意不能与皮肤直接接触。
2. 亚硝酸不稳定, 临用时以亚硝酸钠与盐酸或硫酸生成。
3. 芳香族伯胺的重氮化反应, 反应达终点后亚硝酸过量, 会使碘化钾氧化成碘, 碘遇淀粉变蓝, 所以可用碘化钾淀粉试纸来检验反应终点。
4. 若苯磺酰氯水解不完全时, 与叔胺混溶在一起沉于试管底部。加入浓盐酸酸化时, 叔胺溶解, 但苯磺酰氯仍以油状物存在, 往往会得出错误结论。因此, 酸化之前, 应在水浴上加热, 使苯磺酰氯水解完全。
5. 乙酸酐有毒, 使用时不要接触皮肤或眼睛, 以防引起损伤。
6. 莫立许反应很灵敏, 但不专一, 如操作不慎, 偶尔有滤纸毛或碎片落入试管中, 也会得到阳性结果, 如甲酸、丙酮、乳酸和草酸等也会呈阳性结果。阳性结果不一定是糖, 但阴性结果一定不是糖。
7. 莫立许试剂的配制 取 10g α -萘酚溶于适量 75% 的乙醇溶液, 再用同样的酒精稀释至 100ml。
8. 塞利凡诺夫试剂的配制 取 0.05g 间苯二酚溶于 50ml 浓盐酸, 用水稀释至 100ml 水。
9. 塞利凡诺夫反应是鉴定酮糖的特殊反应 酮糖与盐酸共热生成糠醛衍生物, 再与间苯二酚形成鲜红色的缩合物。在塞利凡诺夫反应实验中, 酮糖变为糠醛衍生物的速度比醛糖快 15~20 倍。若加热时间过长, 葡萄糖、麦芽糖、蔗糖也会产生阳性结果。另外, 葡萄糖浓度高时, 在酸存在下, 能部分转化为果糖。因此本实验应注意: 盐酸和葡萄糖的浓度不要超过 12%, 观察颜色反应时加热不得超过 20 分钟。

思考题

1. 如何鉴别丙胺、甲乙胺和三甲胺？
2. 苯胺的重氮化反应为什么需在 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 进行？
3. 如何鉴别葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉？
4. 糖的还原性实验中，蔗糖与班氏试剂或托伦试剂长时间加热，有时也会出现阳性的结果，为什么？

（杨 梅）

第四节 综合设计实验

实验二十四 有机物分离提纯和鉴别

一、有机物的分离和提纯

分离和提纯有机物的一般原则是：根据混合物中各成分的化学性质和物理性质的差异进行化学和物理处理，以达到处理和提纯的目的，其中化学处理往往是为物理处理作准备，最后均要用物理方法进行分离和提纯。下面将有机物分离和提纯的常用方法总结如下：

分离、提纯方法	目的	主要仪器	实例
分液	分离、提纯互不相溶的液体混合物	分液漏斗	分离硝基苯与水
蒸馏	分离、提纯沸点相差较大的混合溶液	蒸馏烧瓶、冷凝管、接收器	分离乙醛与乙醇
洗气	分离、提纯气体混合物	洗气装置	除去甲烷中的乙烯
过滤	分离不溶性的固体和液体	过滤器	分离硬脂酸与氯化钠
渗析	除去胶体中的小分子、离子	半透膜、烧杯	除去淀粉中的氯化钠、葡萄糖
盐析	胶体的分离	半透膜、烧杯	分离硬脂酸钠和甘油

上述方法中，最常用的是分液（萃取）、蒸馏和洗气。最常用的仪器是分液漏斗、蒸馏烧瓶和洗气瓶。其方法如下：

1. 分液法 常用于两种均不溶于水或一种溶于水，而另一种不溶于水的有机物的分离和提纯。分液前所加试剂必须与其中一种有机物反应生成溶于水的物质或溶解其中一种有机物，使其分层。

2. 蒸馏法 适用于均溶于水或均不溶于水的几种液态有机混合物的分离和提纯。

蒸馏前所加化学试剂必须与其中部分有机物反应生成难挥发的化合物，且试剂本身也难挥发。

3. 洗气法 适用于气体混合物的分离提纯。

此外，蛋白质的提纯和分离，用渗析法；肥皂与甘油的分离，用盐析法。

二、有机物的鉴别

所谓鉴别，就是根据给定的两种或两种以上的被检物质的性质，用物理方法或化学方法，通过必要的化学实验，根据产生的不同现象，把它们一一区别开来。有机物的鉴别主要是利用官能团的特征反应进行鉴别。

（一）鉴别有机物常用的试剂及特征反应

1. 水 适用于不溶于水，且密度不同的有机物的鉴别。例如：苯与硝基苯。

2. 溴水

（1）与分子结构中含有 $C=C$ 键或键的有机物发生加成反应而褪色。例如：烯烃、炔烃和二烯烃等。

（2）与含有醛基的物质发生氧化还原反应而褪色。例如：醛类、甲酸。

（3）与苯酚发生取代反应而褪色，且生成白色沉淀。

3. 酸性溶液

（1）与分子结构中含有 $C=C$ 键或键的不饱和有机物发生氧化还原反应而褪色。例如：烯烃、炔烃和二烯烃等。

（2）苯的同系物的侧链被氧化而褪色。例如：甲苯、二甲苯等。

（3）与含有羟基、醛基的物质发生氧化还原反应而使褪色。例如：醇类、醛类、单糖等。

4. 银氨溶液（托伦试剂） 与含有醛基的物质水浴加热发生银镜反应。例如：醛类、甲酸、甲酸酯和葡萄糖等。

5. 新制悬浊液（费林试剂）

（1）与较强酸性的有机酸反应，混合液澄清。例如：甲酸、乙酸等。

（2）与多元醇生成绛蓝色溶液。如：丙三醇。

（3）与含有醛基的物质混合加热，产生砖红色沉淀。例如：醛类、甲酸、甲酸酯和葡萄糖等。

6. 金属钠 与含有羟基的物质发生置换反应产生无色气体。例如：醇类、酸类等。

7. 三氯化铁溶液 与苯酚反应生成紫色溶液。

8. 碘水 遇到淀粉生成蓝色溶液。

9. 碳酸钠溶液 与酸性较强的羧酸反应产生气体。如：乙酸和苯甲酸等。

10. 浓硝酸 与含有苯环的蛋白质反应生成黄色沉淀。

(二) 在鉴别的过程中对实验的要求

1. 操作简便。
2. 现象明显。
3. 反应速度快。
4. 灵敏度高。

三、几种常见有机物的分离与鉴定

醇和酚的官能团是羟基，酚的羟基直接连在苯环上，而醇的羟基没有直接连在苯环上，醛和酮均含有羰基，但醛含有醛基，酮不含醛基；羧酸具有官能团羧基；取代羧酸是具有复合官能团的化合物，它们的分子中除含有羧基外，还含有羟基，羰基、氨基等其他功能基，由于各类有机化合物含有的官能团不同以及分子中原子之间的相互影响不同，各类有机物表现出不相同的化学性质，与某些试剂作用时，可能出现不同的现象，根据现象，可利用特定的化学反应来区别不同类型的有机化合物。糖类化合物是多羟基醛，多羟基酮，以及它们的缩水产物，可分为单糖、二糖和多糖。单糖和还原性二糖具有还原性，可被托伦试剂及班氏试剂氧化，非还原性二糖和多糖是无还原性，不能被上述碱性弱氧化剂氧化，单糖中醛糖和酮糖与溴水及西里瓦洛夫试剂的反应情况不相同；淀粉和糖原与碘液作用分别呈现蓝色和紫红色。这些可作为鉴别各种糖类化合物的依据。

苯胺具有碱性，可与盐酸生成可溶性盐。苯酚和苯甲酸均有酸性，但苯甲酸的酸性较碳酸强，而苯酚酸性没有碳酸强，故前者可与 NaHCO_3 作用，后者不能，根据这些特性，可分离苯酚，苯胺及苯甲酸。

四、实验内容

1. 有 A、B、C、D 四种未知物溶液，它们可能是乙醇，乙醛、甘油和丙酮，试用适当的试剂鉴别它们，并标出 A、B、C、D 各为何物。

2. 有 1、2、3、4 四种无色溶液，它们可能是乙酸、苯酚、乙酸乙酯及乙酰乙酸乙酯，试用适当的试剂加以鉴别，并标出 1、2、3、4 各是什么物质。

3. 有 I、II、III、IV 四种未知物溶液，它们可能是丙酮酸，苯甲酸，水杨酸及甘氨酸，试用简单的化学方法加以鉴别，并写出 I、II、III、IV 各为何物。

4. 现有四种糖溶液，请通过化学方法检查它们各是葡萄糖、果糖、蔗糖及淀粉中的哪一个？

5. 现有四种糖溶液, 乙酰乙酸乙酯、乙酸乙酯、苯、苯乙酮, 试用适当方法加以鉴别。
6. 现在 5% 葡萄糖、7.5% 葡萄糖、10% 葡萄糖三种溶液, 试用适当方法加以鉴别。
7. 现有一苯酚, 苯胺及苯甲酸的混合溶液, 请用适当试剂设计一方案将它们一一分离开, 并进行鉴别。

(杨联敏)

实验二十五 手工皂的制备

手工皂是使用天然油脂与碱液, 人工制作而成。是油脂和碱液发生皂化反应, 经固化、熟成程序后可用来洗涤、清洁、护肤。由于手工皂有其天然特有的性能, 各种组成极易被生物降解且易于被污水处理过程中的微生物分解, 因此不会引起河流、湖泊和水道的污染问题。更加环保、更安全。

由于甘油会消泡, 工业皂会把甘油分离出。而手工皂在皂化的过程中自然产生约 20% 的天然甘油仍会保留在肥皂中, 甘油是皮肤最佳的天然保湿剂, 在皮肤上形成一层天然的保护膜。植物油中有大量不参与皂化的营养物质, 这些珍贵的成分会在使用时透过毛孔渗透到皮肤中去, 从而同时达到清洁、护肤的效果。

一、手工皂的制备方法

1. 融化再制法 (Melt&Pour, MP) 在手工皂里最简单的就是“融化再制法”, 它是利用我们在市面上买的现成皂基经加热溶化后注入模子, 经一段时间冷却干硬后即可脱模。

2. 冷制法 (Cold Process, CP) 利用油脂中三酸甘油酯成分与碱液进行皂化, 所得肥皂称为冷制皂。冷制皂为最古老的制造方法, 可以完全掌控制造原料, 但因刚制作成的皂属强碱性, 水分含量也较高, 所以需经 3~4 星期的成熟期才可使用。

3. 热制法 (Hot Process, HP) 热制法就是利用加热让它加快皂化, 优点是不需要 3~4 星期的成熟期, 其缺点是成皂不如冷制法细致, 经高温制作容易把油脂的精华成分流失。

4. 再生制皂法又称研磨皂 (Rebatching) 如果使用冷制法后对成品不满意或想再制成想要的形状, 这时可以把肥皂切成小块状或刨丝再加入适量水后进行加热, 从新入模。

5. 液体皂 (liquid Soap) 液体皂主要是使用氢氧化钾为皂化原料, 与冷制皂不同的是冷制皂经由钠的结晶化而形成较硬的固体皂, 而钾比钠更容易溶解, 也较不易形成结晶, 因此成皂所形成的液体看起来是清澈透明的。

二、手工皂配方的计算步骤

1. 首先决定要制作多少重量的手工皂。
2. 其次决定要使用哪些油脂，每种油脂都有它与众不同的性质，像保湿力强、洗净力强、泡沫多，或制造较硬的手工皂。因此需参考油脂特性后再调配，慎重选配每种油脂的量。
3. 按照油脂的皂化值计算所需要液碱的用量。为了能使手工皂对皮肤更温和，通常会减少一些液碱的量，让手工皂里残留一些过剩的油脂。此做法不但能提高保湿效果，还能让手工皂中不残留任何一点的液碱。所以，在调配处方时，可把液碱（如 NaOH）的量减少 5%~10%。
4. 决定水的量，以液碱的量乘以 2.33~2.35 倍为水的用量。

实验内容

1. 查阅文献，设计一种适合的手工皂的制作方案，方案中应包括使用的原料及其配方，实验仪器，制皂步骤、注意事项。
2. 根据制作方案的方法及步骤制作手工皂。
3. 将自制手工皂与市售工业皂相比较，比较两者的优缺点。
4. 根据设计方案及实验过程、实验结果，撰写实验报告。

（张悦）

实验二十六 橙皮中提取柠檬烯

精油（挥发油）是植物组织经水蒸气得到的挥发性成分的总称。精油大部分具有令人愉快的香味，主要组成为单萜类化合物。精油具挥发性，具有能溶于有机溶剂、温度高易分解的特点，所以常采用水蒸气蒸馏法提取，用有机溶剂分离提纯。

柠檬、橙子和柚子等水果果皮通过水蒸气蒸馏得到的挥发油通常称为橙油，其主要成分（90%以上）是柠檬烯。柠檬烯是一种环状单萜类化合物，分子中有一个手性碳原子，故有光学异构体，存在于水果果皮中的天然柠檬烯的绝对构型为 R 型。

将新鲜橙皮进行水蒸气蒸馏，用有机溶剂萃取馏出液，然后蒸去溶剂，留下的残液即为橙油，主要成分是柠檬烯。分离得到的产品可以通过测定折射率、旋光度和红外、核磁共振谱进行鉴定，同时用气相色谱分析分离产品的纯度。

实验内容

1. 查阅文献，设计一种适合的橙皮中提取柠檬烯的实验方案。方案中应包括使用

的实验仪器及试剂、实验方法及步骤、注意事项。

2. 根据实验方案的设计方法从橙皮中提取柠檬烯，测定产品的纯度，计算橙油中柠檬烯的含量。

3. 根据实验设计方案、实验过程及实验结果，撰写实验报告。

(杨 梅)

实验二十七 从工业酒精中制备无水乙醇

从工业酒精中制备无水乙醇有多种方法，实验室通常采用化学方法，即加入适量的吸水剂，通过加热回流和蒸馏等操作，制得无水乙醇。

实验内容

1. 查文献，写出设计方案，包括实验原理、反应方程式、实验步骤、实验所用仪器、试剂和用量等。

2. 根据设计方案进行实验，记录实验数据，计算实验结果，选择合适方法测定产品纯度。

3. 按要求格式写出实验报告，分析讨论实验结果。

仪器与药品

1. **仪器** 电热套、蒸馏烧瓶、回流冷凝管、干燥管、直型冷凝管、温度计、长颈漏斗、量筒、尾接管、蒸馏头、铁架台、沸石等。

2. **药品** 氧化钙、无水氯化钙、无水硫酸铜、镁条、碘(s)、苯(ar)、金属钠、邻苯二甲酸二乙酯或草酸二乙酯。本实验提供含乙醇95.6%、水4.4%的工业酒精。

注意事项

1. 实验所用仪器必须彻底干燥，操作和存放时必须防止水分侵入。

2. 乙醇具有非常强的吸湿性，实验操作时动作要快，尽量减少转移次数以防止空气中水分进入。

3. 蒸馏时升温速度不可太快，避免引起爆沸。

4. 蒸馏时不可使溶液蒸得太干，因氧化钙过热生成过氧化钙，可引起爆炸。

5. 蒸馏完毕，正确关闭电源、水源。

(秦子平)

下篇

学习指导

一、绪 论

【学习要求】

1. **掌握** 碳原子的成键特性和共价键的键参数, 有机化合物的表示方法和反应类型。
2. **熟悉** 有机化合物的特性和分类。
3. **了解** 有机化合物和有机化学的概念, 有机化学与医学的关系。

【学习视角与要点】

本章主线：有机化学研究的对象－有机化学与医学的关系－任务学习方法。

有机化学与医学的关系可以从两个方面去认识：①组成人体的物质除水和一些无机盐以外，绝大部分是有机物。这些有机化合物在体内进行着一系列复杂的化学变化，以维持体内新陈代谢作用的平衡。为了防治疾病，除了研究病因以外，还要了解药物在体内的变化，它们的结构与药效、毒性的关系，这些都与有机化学密切相关。②有机化学作为医学课程的一门基础课，它为有关的后续课程奠定理论基础，如为生物化学、生物学、免疫学、遗传学、卫生学以及临床诊断等提供必要的基础知识。

【练习题】

一、选择题

- 下列物质通常不属于有机物的是
A. CH_3OH
B. CCl_4
C. CO
D. CH_3COOH
- 有机化合物的共价键发生均裂时产生
A. 负离子
B. 正离子
C. 游离基
D. 自由基和正碳离子
- 有机化合物中的化学键主要是
A. 离子键
B. π 键
C. σ 键
D. 共价键
- 下列叙述正确的是
A. σ 键可单独存在
B. π 键可单独存在
C. π 键比 σ 键稳定
D. σ 键比 π 键易极化
- 下列有机物中不存在 π 键的是
A. 丙醛
B. 甲醇
C. 乙酸
D. 乙炔
- 互为同分异构体的有机物必须是
A. 结构式不相同，化学性质相同
B. 分子式相同，结构式相同

- C. 分子式相同, 化学性质相同 D. 分子式相同, 结构式不同
7. 下列各组液体混合物能用分液漏斗分开的是
- A. 四氯化碳和水 B. 乙醇和水
- C. 乙醇和苯 D. 四氯化碳和苯
8. 有机物的分类是根据下列哪些方面来进行的
- A. 碳链结合方式 B. 导电性
- C. 碳氢原子数目 D. 反应产物
9. 有相同的分子式而有不同的结构式的化合物称为
- A. 同素异形体 B. 聚合物
- C. 同分异构体 D. 同位素
10. 下列叙述中, 不是有机物一般特点的是
- A. 有机化合物可燃烧 B. 有机化合物熔点低
- C. 有机化合物难溶于水 D. 有机反应比较简单
11. 2-甲基丁烷跟氯气发生取代反应, 可得到的一氯取代物有几种
- A. 4 B. 3 C. 2 D. 1
12. 庚烷的异构体数目为
- A. 2 B. 10 C. 18 D. 9
13. 下列说法正确的是
- A. 有机物只能从有机体中取得
- B. 合成树脂、合成橡胶、合成纤维均属于有机物
- C. 有机物和无机物的组成、结构、性质有严格的区别, 它们不能相互转化
- D. 能溶于有机溶剂的物质一定是有机物
14. 根据当代的观点, 有机物应该是
- A. 来自动植物的化合物 B. 来自于自然界的化合物
- C. 人工合成的化合物 D. 含碳的化合物
15. 1828年维勒(F. Wohler)合成尿素时, 他用的是
- A. 碳酸铵 B. 醋酸铵
- C. 氰酸铵 D. 草酸铵
16. 有机物的结构特点之一就是多数有机物都以
- A. 配位键结合 B. 共价键结合
- C. 离子键结合 D. 氢键结合
17. 下列共价键中极性最强的是
- A. H—C B. C—O C. H—O D. C—N

A. 碳碳键

B. 氢键

C. 所有碳原子

D. 官能团（功能基）

A. 昇裂

B. 均裂

C. 不断裂

D. 既不是异裂也不是均裂

A. C_6H_{13}

B. C_5H_9

C. C_8H_6

D. C₇H₁₆

1. σ 键可以单独存在, 而 π 键只能与 σ 键共存

()

2. 有机反应中共价键的断裂方式主要有均裂和异裂两种

()

3. 有机化合物的反应速度快, 反应复杂, 常常有副反应发生

()

4. 凡是含有 C 的化合物就是有机化合物

()

5. π 键能单独存在, 也能与 σ 键同时存在

()

1. 某化合物的实验式为 CH ，其相对分子质量为 78，试推算出它的分子式。

2. 某化合物的相对分子量为 80，其元素组成为：C 45%，H 7.5%，F 47.5%。试推算出它的分子式。

(马冬冬)

二、烷烃和环烷烃

1. 掌握 σ 键的形成、结构特点及特性, 构象式 (纽曼式和透视式) 的写法, 烷烃的物理性质存在的规律性的变化, 烷烃的氧化、裂化、取代反应, 烷烃的卤代反应 (自由基反应的条件、历程及自由基的稳定性), 烷烃的命名原则。

2. 熟悉 能用原子轨道杂化理论解释烷烃中碳原子的构型能正确书写烷烃的构造异构体。

本章主线：烷烃和环烷烃概念 - 分类 - 命名 - 结构 - 性质 - 重要化合物。

1. 烷烃和环烷烃的命名。

2. 烷烃和环烷烃中碳原子的杂化形式, σ 键的特点, 烷烃的性质特点。

3. 自由基反应 烷烃的卤代反应。

4. 立体异构 烷烃和环烷烃的构象。

【练习题】

一、选择题

1. 下列各组有机物中是同系物的是

- A. 醛和酮
B. 苯与氯苯
C. 苯与萘
D. 甲烷与三十烷

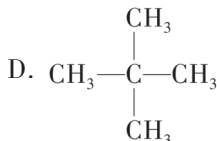
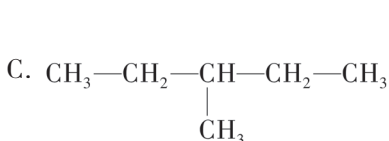
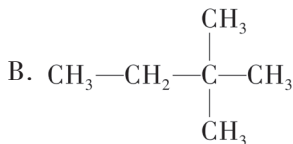
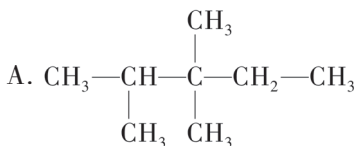
2. sp^3 杂化轨道的空间构型是

- A. 直线形
B. 正三角形
C. 正四面体
D. 正六边形

3. 在同系列中所有的同系物

- A. 有相同的分子量
B. 只含有两种元素
C. 有相同的物理性质
D. 有相同的通式

4. 含有伯、仲、叔、季碳原子的化合物是



5. 下列叙述中，与烷烃的性质不符的是

- A. 烷烃均易溶于水、乙醇、乙醚等溶剂中
B. 燃烧生成二氧化碳和水，并放出大量的热
C. 很稳定，不与强酸、强碱、强氧化剂作用
D. 在日光照射下可与卤素发生取代反应

6. 下列各化学名称正确的是

- A. 3-甲基丁烷
B. 4-甲基丁烷
C. 2-甲基丙烷
D. 2-乙基丙烷

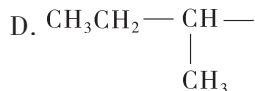
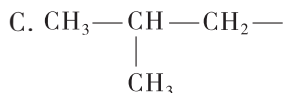
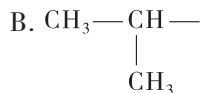
7. 2, 3, 5-三甲基己烷中伯碳原子数目为

- A. 2
B. 3
C. 4
D. 5

8. 分子式为 C_5H_{12} 的烷烃，异构体的个数为

- A. 2 个
B. 4 个
C. 3 个
D. 5 个

9. 下列各基团中名为仲丁基的是



10. 在实验室里制取甲烷是用醋酸钠和下列何物共热

A. 氧化钙

B. 氢氧化钙

C. 氢氧化钠

D. 碱石灰

11. 有机物 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ 的名称是

A. 2-甲基-3-甲基戊烷

B. 二甲基戊烷

C. 2, 3-甲基戊烷

D. 2, 3-二甲基戊烷

12. 在氯气和甲烷反应中

A. 光和热两者均能使反应加快

B. 用二氧化锰作催化剂

C. 最终产物是三氯甲烷

D. 除光照外还需要其他催化剂

13. 甲烷分子中, 碳的四个价键是相等的, 因为碳原子是

A. sp^3 杂化

B. sp^2 杂化

C. sp 杂化

D. 碳原子没有杂化

14. 有一个烷烃, 分子量为 58, 在这烷烃的分子中, 碳原子数目为

A. 3

B. 4

C. 5

D. 6

15. 石蜡烃通常也称为

A. 烷烃

B. 烯烃

C. 炔烃

D. 脂环烃

16. 甲烷分子中, 碳的价键指向何者的顶端

A. 平行四边形

B. 正四面体

C. 棱锥形

D. 八面体

17. 下列化合物中含有季碳原子的是哪一个物质

A. 乙烷

B. 丙烷

C. 正丁烷

D. 2, 2-二甲基丙烷

18. 构象异构是属于

A. 结构异构

B. 碳链异构

C. 互变异构

D. 立体异构

19. 丁烷四种典型构象内能大小顺序为

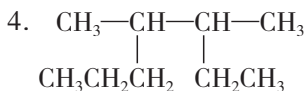
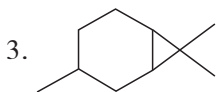
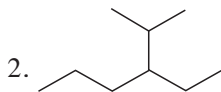
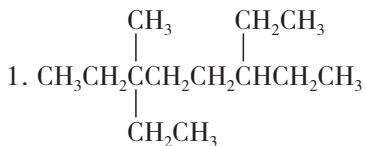
A. 全重叠式 > 部分重叠式 > 邻位交叉式 > 对位交叉式

- B. 对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式
C. 部分重叠式 > 全重叠式 > 邻位交叉式 > 对位交叉式
D. 邻位交叉式 > 对位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式
20. 构象异构是属于
- A. 结构异构
B. 碳链异构
C. 互变异构
D. 立体异构
21. 引起烷烃构象异构的原因是
- A. 分子中的双键旋转受阻
B. 分子中的单双键共轭
C. 分子中有双键
D. 分子中的两个碳原子围绕 C—C 单键作相对旋转
22. 下列烃的命名哪个不符合系统命名法
- A. 2-甲基-3-乙基辛烷
B. 2,4-二甲基-3-乙基己烷
C. 2,3-二甲基-5-异丙基庚烷
D. 2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

二、判断题

1. 有机化合物的氧化反应通常是指加氧或脱氢的反应 ()
2. sp^3 杂化轨道是指 1 个 S 轨道和 3 个 p 轨道混合, 重新组成 4 个具有相同能量的新轨道 ()
3. 在烷烃命名中, 若分子中出现等长碳链时, 可任意选择任一条碳链作为主碳链 ()
4. 在烷烃命名中, 若遇到主碳链有多个取代基, 并且有几种可能的编号时, 应当选定使各个取代基编号最小的命名 ()
5. 分子组成相同而结构不同的化合物称同系物 ()

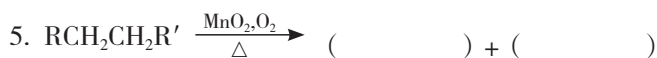
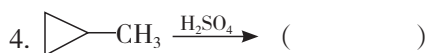
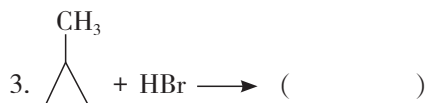
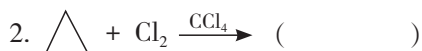
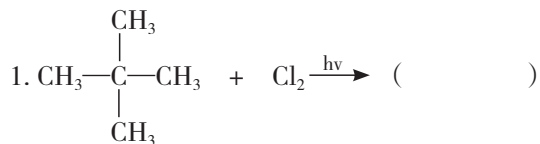
三、命名下列化合物或写出结构简式



- ### 5. 异丙基环己烷

6. 2, 3- 二甲基 -5- 叔丁基辛烷

四、完成下列反应式



五、推断题

1. 已知烷烃的分子式是 C_5H_{12} ，根据氯化反应产物的不同，试推测各烷烃构造式：①一元氯代产物只有一种；②一元氯代产物有三种；③一元氯代产物有四种。
2. 已知一烷烃分子式为 C_5H_{10} ，能与 Br_2 反应使其褪色，但不能与 KMnO_4 反应，与 HBr 反应后的产物为 3-溴戊烷。试推测该烷烃的结构式。
3. 根据所给条件，写出符合条件的所有化合物的结构简式：分子量为 86，含有一个甲基侧链的烷烃。
4. 根据所给条件，写出符合条件的所有化合物的结构简式：分子量为 114，同时含有伯、仲、叔、季碳原子的烷烃。
5. 根据所给条件，写出符合条件的所有化合物的结构简式：分子量为 72，只有伯氢原子的烷烃。

(马冬冬)

三、烯烃和炔烃

【学习要求】

1. **掌握** 烯烃和炔烃的结构、分类和命名，烯烃和炔烃的化学性质，烯烃的异构现象，二烯烃结构的电子理论。
2. **熟悉** 共轭二烯烃的性质。
3. **了解** 烯烃和炔烃的合成。
4. **重点与难点** 烯烃和炔烃的分类和命名及化学性质。

【学习视角与要点】

本章主线：烯烃和炔烃的结构－分类－命名－性质－重要化合物。

1. 烯烃和炔烃的分类及命名。
2. 从不饱和键结构特点比较烯烃、炔烃、二烯烃，理解不饱和键亲电取代反应活性顺序。
3. 烯烃和炔烃的化学性质。
4. 重要的烯烃和炔烃化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 下列有机物中，碳原子不是 sp^2 杂化的是
A. 甲醛 B. 甲醇 C. 甲酸 D. 苯
2. sp^2 杂化轨道的空间构型是
A. 直线形 B. 正三角形 C. 正四面体 D. 正六边形
3. sp 杂化轨道的空间构型是
A. 直线形 B. 正三角形 C. 正四面体 D. 正六边形
4. 下列哪个分子中碳、碳之间仅存在共轭效应
A. $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ B. 甲苯
C. 苯 D. $CH_2=CH-CH_2-CH_3$
5. 下列基团中正诱导效应最强的是
A. 苯基 B. 甲基 C. 羟基 D. 叔丁基
6. 下列各种烃中不含共轭体系的是
A. 甲苯 B. 苯乙烯 C. 1, 4-戊二烯 D. 苯
7. 2-丁烯不可能具有的性质是
A. 使溴水褪色
B. 与硝酸银的氨溶液作用生成白色沉淀
C. 有顺反异构体
D. 使酸性高锰酸钾溶液褪色
8. 炔烃与溴水的加成反应可产生的现象是
A. 褪色 B. 气泡 C. 沉淀 D. 分层
9. 能使溴水和高锰酸钾酸性溶液均褪色的是
A. 烷烃 B. 烯烃 C. 脂环烃 D. 芳香烃
10. 下列关于乙烯的叙述错误的是
A. 在 Ni 催化剂存在下，它可被 H 还原

- B. 它易和氯气反应, 但与溴或碘反应较难
 C. 它和硫酸作用生成硫酸氢乙酯
 D. 它能生成氧化物
11. 具有顺反异构的化合物是
 A. 乙烷
 B. 丙烯
 C. 2-氯-2-丁烯
 D. 2-氯-1-丁烯
12. 可用来区别 1-丁炔和 2-丁炔的物质是
 A. 硝酸银的氨溶液
 B. 溴水
 C. 高锰酸钾
 D. 硫酸汞与硫酸的混合溶液
13. 同温同压下, 完全燃烧同体积的乙烯和乙炔, 燃烧乙烯所需氧的体积是燃烧乙炔的多少倍
 A. 1.2
 B. 1.5
 C. 1.7
 D. 2
14. 某烃碳氢含量分别为 86% 和 14%, 其通式为
 A. C_nH_{2n-2}
 B. $C_{2n}H_{n-2}$
 C. C_nH_{2n+2}
 D. C_nH_{2n}
15. 酸性高锰酸钾溶液中, $(CH_3)_2C \equiv C(CH_3)_2$ 被氧化, 产物是
 A. 2, 3-二甲基-2, 3-丁二醇
 B. 二氧化碳和水
 C. 丙酮
 D. 丙酸
16. $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$ 强烈氧化后的产物是
 A. 两分子相同的酮
 B. 两分子相同的酸
 C. 两分子不同的酮
 D. 两分子不同的酸
17. 能与硝酸银的氨溶液生成白色沉淀的物质是
 A. 己烷
 B. 己醛
 C. 1-戊烯-3-炔
 D. 3-甲基-1-辛炔
18. 下列结构简式中, 正确的是
 A. $CH_3-C \equiv C-CH_3$
 B. $CH_3 \equiv CH-CH_2-CH_3$
 C. $CH_3 \equiv CH-CH_2-CH_3$
 D. $CH_3-CH \equiv CH-CH_3$
19. 在乙烯分子中, 碳原子的价电子的杂化形状是
 A. 正六面体
 B. 正四面体
 C. 正四边形
 D. 平面三角形
20. 下列脂肪烃中, 哪个为不饱和烃
 A. C_3H_8
 B. C_3H_6
 C. C_4H_{10}
 D. C_5H_{12}
21. 化合物 $CH_3CH_2C \equiv CH$ 经强烈氧化后的产物是
 A. 丙酮
 B. 丁酸

- C. 乙酸和二氧化碳 D. 丙酸和二氧化碳
22. 所有烯烃是
- A. 结构上含有三键的碳氢化合物 B. 至少有两个碳原子和一个双键
- C. 含双键的碳原子必须连有氢原子 D. 是气体并且是良好的还原剂
23. 乙烯与卤素的反应是
- A. 取代反应 B. 聚合反应 C. 亲电加成 D. 亲核加成
24. 为区别乙烯和乙炔, 你认为下列哪种方法最有效
- A. 用溴水 B. 点燃
- C. 使酸性高锰酸钾溶液褪色 D. 通入银氨溶液
25. 以乙炔为原料制取苯的反应类型属于
- A. 聚合反应 B. 酯化反应 C. 皂化反应 D. 氧化反应
- *26. 下列哪种烃的同分异构体最多
- A. 戊烷 B. 二甲苯 C. 环丁烷 D. 丙烯

二、判断题

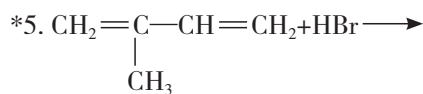
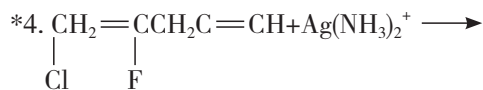
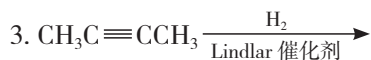
1. 凡是含有双键碳的烯烃都有顺反异构现象 ()
2. 烯烃与 HBr 发生亲电加成反应, 在过氧化物存在下得到反马可夫尼可夫加成产物 ()
3. 苯分子中由于存在双键, 所以容易发生加成反应而难发生取代反应 ()
4. sp^2 杂化轨道的空间构型是平面三角形 ()
5. 凡是顺式的烯烃一定是 Z 构型, 而凡是反式的烯烃一定是 E 构型 ()

三、命名或写出下列化合物的结构

1. 2-丁炔
2. 2-丁酮
3. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
4. $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- *5. $\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{H} \end{array}$

四、完成下列反应式

- $$\begin{array}{l} 1. \text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \\ 2. \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{稀 H}_2\text{SO}_4]{\text{HgSO}_4} \end{array}$$



★ 五、推断与合成题

1. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (A) 与 KOH 的醇溶液共热生成烯烃 C_4H_8 (B), 它与溴反应得到 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ (C), 用 KNH_2 使 (C) 转变为气体 C_4H_6 (D), 将 (D) 通过 Cu_2Cl_2 氨溶液时生成沉淀。给出化合物 (A) ~ (D) 结构。

2. 一个分子式为 C_8H_{12} 的碳氢化合物, 能使 KMnO_4 水溶液和溴的四氯化碳溶液褪色, 与亚铜氨溶液反应生成红棕色沉淀, 与硫酸汞的稀硫酸溶液反应得出一个羰基化合物, 臭氧化反应后, 用水处理得环己甲酸。请写出该化合物得结构, 并用反应式表示各步反应。

3. 某化合物 A, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, 经催化加氢得化合物 B, B 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 。化合物 A 与过量 KMnO_4 溶液作用, 得到三个化合物:




试写出 A 可能的结构式。

4. 化合物 (A) 的分子式为 C_4H_8 , 它能使溴溶液褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。1mol (A) 与 1mol HBr 作用生成 (B), (B) 也可以从 (A) 的同分异构体 (C) 与 HBr 作用得到。(C) 能使溴溶液褪色, 也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测 (A)、(B) 和 (C) 的构造式。

5. 某化合物的分子式为 C_6H_{10} 。能与两分子溴加成而不能与氧化亚铜的氨溶液起反应。在汞盐的硫酸溶液存在下, 能与水反应得到 4-甲基-2-戊酮和 2-甲基-3-戊酮的混合物。试写出 C_6H_{10} 的构造式。

6. 以乙烯及其他有机试剂为原料合成: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-\text{CH}_3$

7. 以苯及 C_4 以下有机物为原料合成: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$

8. 以 1, 3 - 丁二烯, 丙烯, 乙炔等为原料合成:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(石灵高)

四、立体化学基础

【学习要求】

1. **掌握** 产生旋光性的原因, 对映异构体和手性的概念; 费歇尔投影式的书写方法; R.S 构型标记法; D.L 构型标记法; 对称因素中的对称平面和对称中心。
2. **熟悉** 立体异构、偏振光、比旋光度、对映异构、对称面、手性分子、手性碳原子、对映体、非对映体、内消旋体、外消旋体等基本概念和术语。
3. **了解** 构造异构及立体异构的分类, 对映异构体的理化性质, 外消旋体的拆分。
4. **重点与难点** 对映异构现象的产生、判断和应用。

【学习视角与要点】

本章主线: 对映异构体的基本概念—构型的表示及标记方法—对映异构体的特性。

1. 立体异构的相关知识较为抽象, 要树立分子结构是三维空间立体结构的概念。
2. 可以利用左右手不能完全重合等生活中的实例来理解对映异构现象。
3. 对映异构体的构型可以用费歇尔投影式来表示, 费歇尔投影式的十字交叉处为手性碳, 位于纸平面上, 上下两个原子或基团位于纸平面的后方, 左右两个原子或基团位于纸平面的前方。
4. 对映异构体的构型可以用 D/L 或 R/S 构型标记法来标记。一对对映体之间在生物活性等方面一般存在很大差异。

【练习题】

一、选择题

1. 以下不属于立体异构的是
A. 构象异构 B. 顺反异构 C. 对映异构 D. 碳链异构
2. 化合物具有手性的主要判断依据是分子中不具有
A. 对称轴 B. 对称面
C. 对称中心 D. 对称面和对称中心
3. 将左旋乳酸的手性碳所连任意两个基团对调后变为它的
A. 非对映异构体 B. 互变异构体 C. 对映异构体 D. 顺反异构体
4. 以下不属于构造异构的是
A. 碳链异构 B. 位置异构 C. 构象异构 D. 互变异构

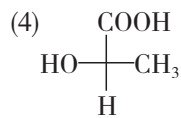
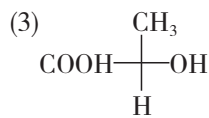
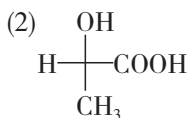
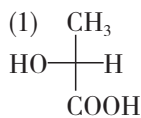
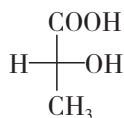
5. 对映异构体产生的必要和充分条件是
 - A. 分子中有不对称碳原子
 - B. 分子具有手性
 - C. 分子无对称中心
 - D. 分子无对称面
6. 酒石酸具有的异构体数目为
 - A. 2
 - B. 3
 - C. 4
 - D. 5
7. 下列化合物中, 可能存在内消旋体的是
 - A. 酒石酸
 - B. 柠檬酸
 - C. 苹果酸
 - D. 乳酸
8. 由于 σ 键的旋转而产生的异构类型为
 - A. 构造异构
 - B. 构型异构
 - C. 构象异构
 - D. 碳链异构
9. 下列化合物即能产生顺反异构, 又能产生对映异构的是
 - A. 2, 3- 二甲基 -2- 戊烯
 - B. 4- 氯 -2- 戊烯
 - C. 3, 4- 二甲基 -2- 戊烯
 - D. 2- 甲基 -4- 氯 -2- 戊烯
10. 下列哪种物质有旋光性
 - A. CH_3COOH
 - B. CHClFBr
 - C. CH_3OH
 - D. CH_2Cl_2

二、判断题

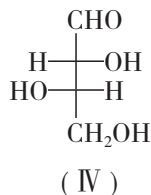
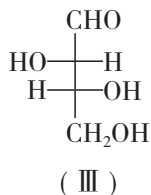
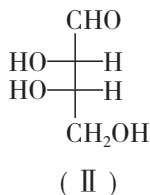
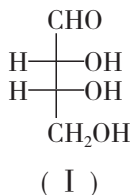
1. 所有手性分子都有非对映体 ()
2. 分子无对称面就必然有手性 ()
3. 有旋光性的分子中必有手性碳原子存在 ()
4. 具有手性的分子一定有旋光性 ()
5. 有对称中心的分子必无手性 ()
6. 对映异构体一般具有相同的化学性质 ()

三、问答题

1. 在氯丁烷和氯戊烷的所有异构体中, 哪些有手性碳原子?
2. 相对分子质量最低而有旋光性的烷烃是哪些? 用 Fischer 投影式表明它们的构型。
3. 比较左旋仲丁醇和右旋仲丁醇的下列各项:
 - (1) 沸点
 - (2) 熔点
 - (3) 相对密度
 - (4) 比旋光度
 - (5) 折射率
 - (6) 溶解度
 - (7) 构型
4. 下列 Fischer 投影式中, 哪个同左边所给出的一样?



5. 根据给出的 4 个立体异构体的 Fischer 投影式, 回答下列问题:



- (1) (II) 和 (III) 是否是对映体? (2) (I) 和 (IV) 是否是对映体?
 (3) (II) 和 (IV) 是否是对映体? (4) (I) 和 (II) 的沸点是否相同?
 (5) (I) 和 (III) 的沸点是否相同?
 (6) 把这四种立体异构体等量混合, 混合物有无旋光性?

四、计算题

10g 化合物溶于 100ml 甲醇中, 在 25℃ 时用 10cm 长的盛液管在旋光仪中观察到旋光度为 +2.30°。在同样情况下改用 5cm 长的盛液管时, 其旋光度为 +1.15°。计算该化合物的比旋光度。

(蒙衍强)

五、芳香烃

【学习要求】

1. **掌握** 单环芳香烃的命名和苯的结构, 苯及其同系物的化学性质, 苯环亲电取代的定位规律。
2. **熟悉** 休克尔规则。
3. **了解** 稠环芳香烃的结构、命名、性质。

【学习视角与要点】

本章主线: 芳香性的概念、芳香化合物的定义 - 结构 - 命名 - 性质 - 亲电取代反应机制 - 亲电取代反应活性和定位规律 - 休克尔规则。

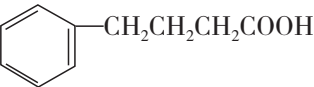
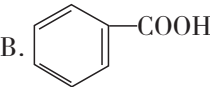
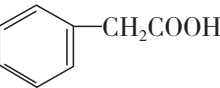
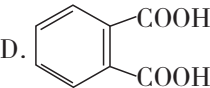
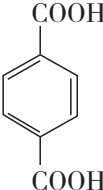
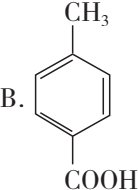
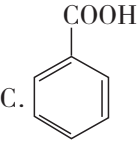
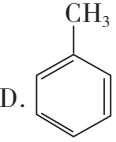
1. 芳香烃的分类和命名。
2. 苯环的结构。
3. 芳香烃的性质。
4. 稠环芳香烃。

【练习题】


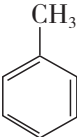
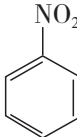
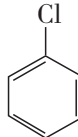
一、选择题

1. 下列物质能使 KMnO_4 酸性溶液褪色而不能使溴水褪色的是

- A. 乙烯 B. 乙炔 C. 苯 D. 甲苯

2. 芳环取代反应中, 属于邻对位定位基的是
 A. $-\text{Cl}$ B. $-\text{COOH}$ C. $-\text{NO}_2$ D. $-\text{CN}$
3. 苯分子中 6 个 P 电子组成大 π 键, 因此苯
 A. 易起加成反应 B. 易起消去反应
 C. 易使高锰酸钾褪色 D. 易起取代反应
4. 下列说法不正确的是
 A. 苯能和溴发生取代反应, 所以苯能使溴水褪色
 B. 含有苯环的有机物不一定是苯的同系物
 C. 苯环上的五个氢被甲基取代后, 只有一种结构
 D. 环烯烃能使溴水褪色
5. 萘易溶于下列哪种溶剂
 A. 水 B. 乙醇 C. 乙酸 D. 苯
6. 在下列基团中哪个是间位定位基
 A. $-\text{NH}_2$ B. $-\text{SO}_3\text{H}$ C. $-\text{OH}$ D. $-\text{CH}_3$
7. 第二类定位基效应最弱的是
 A. 硝基 B. 羧基 C. 氰基 D. 磺酸基
8. 关于化合物具有芳香性的正常叙述是
 A. 易发生取代反应, 难发生加成反应 B. 易发生加成反应, 难发生取代反应
 C. 易发生氧化反应 D. 易发生还原反应
9. 正丁基苯氧化成酸的产物是
 A.  B. 
 C.  D. 
10. 下列化合物中, 最容易进行硝化反应的是
 A. 苯 B. 1, 2, 3- 三甲苯
 C. 甲苯 D. 间二甲苯
11. 下列化合物中, 最容易进行硝化反应的是
 A.  B. 
 C.  D. 

12. 下列化合物发生硝化反应由易到难的是

- ①  ②  ③  ④ 
- A. ② > ① > ④ > ③ B. ② > ④ > ① > ③
C. ④ > ① > ② > ③ D. ① > ② > ③ > ④

13. 甲苯和氯气在光照下反应，其历程为

- A. 亲电取代 B. 游离基取代
C. 亲核取代 D. 亲电加成

14. 不能使高锰酸钾褪色的是

- A. 甲苯 B. 苯甲醇
C. 叔丁苯 D. 氯化苄

15. 下列化合物有芳香性的是

- A.  B.  C.  D. 

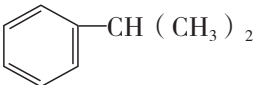
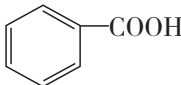
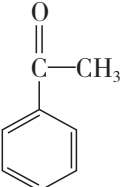
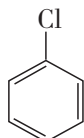
16. 下列化合物发生芳环上亲电取代反应活性最高的是

- A.  B.  C.  D. 

17. 最容易发生亲电取代的化合物是

- A.  B.  C.  D. 

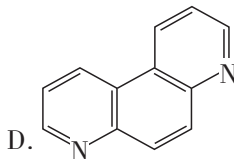
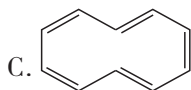
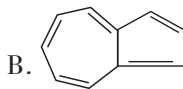
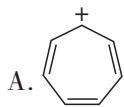
18. 下列化合物硝化反应比苯慢，且硝化产物是邻位、对位的是

- A.  B. 
C.  D. 

19. 下列化合物中，最容易进行硝化反应的是

- A. 硝基苯 B. 苯甲醚 C. 氯苯 D. 甲苯

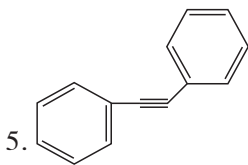
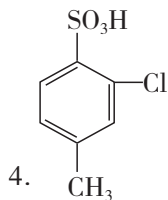
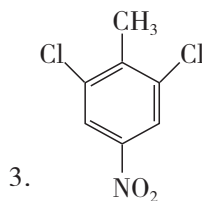
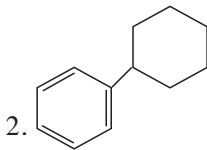
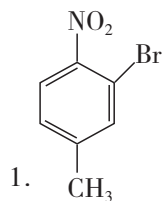
20. 下列化合物中无芳香性的是



二、判断题

1. 苄基溴比溴苯容易发生亲核取代反应 ()
2. 苯比苯酚容易发生亲电取代反应 ()
3. 苯环富含电子, 易受亲电试剂的进攻而发亲电取代反应 ()
4. 苯环上的取代反应是属于亲核取代反应 ()
5. 芳香烃是指具有芳香气味的烃 ()
6. 苯环分子中的 6 个碳原子都是采用 sp^2 杂化 ()

三、命名下列化合物



四、写出下列化合物的结构式

1. 3- 苯基戊烷
2. 1, 2- 二苯基乙烯
3. 1, 2- 二甲基 -4- 丙基苯
4. 3- 甲基 -1- 苯基 -1- 戊烯
5. 1- 环己基 -3- 苯基 -1- 丙炔

五、推断题

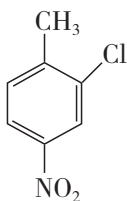
1. 化合物 A、B、C 的分子式都是 $C_{10}H_{14}$, 它们都有芳香性。A 不能氧化为苯甲酸; B 可被氧化为苯甲酸, 且 B 有手性; C 也可氧化成苯甲酸, 但 C 无手性。试写出 A、B、

C 的结构式。

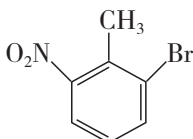
2. 分子式为 C_9H_{12} 的芳烃 A，以高锰酸钾氧化后得二元羧酸。将 A 进行硝化，只得到两种一硝基产物。试写出 A 的结构式。
3. A、B、C 三种芳香烃的分子式同为 C_9H_{12} 。把三种芳香烃氧化时，A 得一元酸，B 得二元酸，C 得三元酸。但经硝化时，A、B 都得两种一硝基化合物，而 C 只得到一种一硝基化合物。试写出 A、B、C 的结构式。
4. 有一化合物 A，分子式为 C_8H_{10} ，在铁的作用下 1mol 此化合物与 1mol 溴作用，只生成一种产物 B。试写出 A、B 的结构式。
5. A、B 两种芳烃分子式同为 C_8H_{10} ，氧化时 A 得一元羧酸，B 得二元羧酸。B 经硝化只得一种一硝基化合物。试写出 A、B 的结构式。

六、合成题

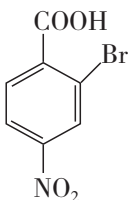
1. 以甲苯及必要的试剂合成



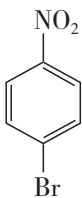
2. 以甲苯及必要的试剂合成



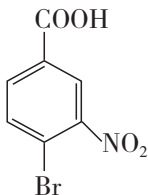
3. 以甲苯及必要的试剂合成



4. 以苯及必要的试剂合成



5. 以甲苯及必要试剂合成



七、有机物光谱图分析题

A 和 B 是异构体, A 的波谱数据如下: IR: 1690cm^{-1} 强吸收 ^1H NMR: δ 1.2(3H, t) 3.0(2H, quartet), 7.7(5H, m) B 的波谱数据: IR: 1705cm^{-1} 强吸收 ^1H NMR: δ 2.0(3H, s) 3.5(2H, s) 7.1(5H, m)。推测 A、B 结构。

(覃永余)

六、卤代烃

【学习要求】

1. 掌握 卤代烃的命名, 卤代烃的化学性质, 亲核取代反应、消除反应的机制。
2. 熟悉 亲核取代反应、消除反应的影响因素。
3. 了解 不同类型的卤代烃、卤代芳烃在化学活性上的差异。

【学习视角与要点】

本章主线: 卤代烃的概念 - 结构 - 命名 - 性质 - 亲核取代反应机制 - 消除反应机制 - 不同类型的卤代烃、卤代芳烃在化学活性上的差异。

1. 卤代烃的分类和命名。
2. 卤代烃的性质。
3. 亲核取代反应机制。
4. 消除反应机制。
5. 不饱和卤代烃、卤代芳烃的结构和性质。

【练习题】

一、选择题

1. 能与氯丙烷反应得到丙醚的物质是

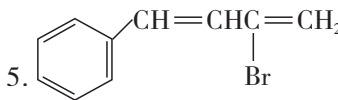
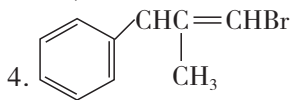
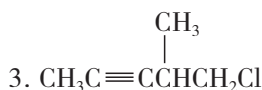
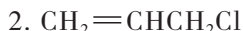
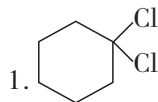
A. NaCl (水溶液)	B. $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
C. AgNO_3 (醇溶液)	D. $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$
2. 硝酸银的醇溶液与下列物质作用, 反应最快者为

A. 氯甲烷	B. 氯乙烷
C. 1-氯-1-丙烯	D. 氯苄

3. 二氯苯有多少个异构体
A. 6 B. 5 C. 4 D. 3
4. 下列哪个分子是非极性分子
A. 一氯甲烷 B. 二氯甲烷 C. 三氯甲烷 D. 四氯甲烷
5. 下列各种有机物中，只有两种同分异构体的是
A. 丙烷 B. 二甲苯 C. 丁烯 D. 二氯乙烷
6. 下列哪种有机物在常温下呈气态
A. 氯仿 B. 一氯甲烷 C. 戊烷 D. 苯
7. 下列氯烃活性最大的是
A. β -氯乙苯 B. γ -氯丙苯
C. 对-甲基氯苯 D. 间-甲基氯苯
8. 氯乙烯中 C—Cl 键比氯乙烷中 C—Cl 键短的原因是
A. 氯乙烯中有 π 键 B. 氯乙烯中有 $\pi-\pi$ 共轭
C. 氯乙烯中有 $p-\pi$ 共轭 D. 氯乙烯中氢较少
9. 氯丙烷在无水乙醚作用下，与镁反应再水解的产物是
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgOH}$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
10. 一般说来 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的动力学特征是
A. 一级反应 B. 二级反应 C. 可逆反应 D. 两步反应
11. 下列哪组试剂可用于区别氯苯和氯苄
A. 氢氧化钠溶液 B. 卢卡斯试剂
C. 硝酸银的醇溶液 D. 盐酸溶液
12. 下列哪组试剂可用于区别 2-氯丙烷和 2-碘丙烷
A. 氨水溶液 B. 氢氧化钠溶液
C. 硝酸银的醇溶液 D. 盐酸溶液
13. 一般情况下，以下说法正确的是
A. 亲核试剂的碱性强、浓度大有利于消除反应
B. 亲核试剂的碱性弱、浓度低有利于消除反应
C. 亲核试剂的碱性强、浓度大有利于取代反应
D. 弱的极性溶剂有利于消除反应
14. 在含水丙酮中， $\text{P-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ 的水解速度是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 的一万倍，原因是
A. 甲氧基的 ^{-}I 效应 B. 甲氧基的 ^{+}C 效应
C. 甲氧基的 ^{+}C 效应大于 ^{-}I 效应 D. 甲氧基的空间效应

2. 卤代烃发生消去反应时, 遵循扎依采夫规则 ()
3. 溴化苕与溴苯 AgNO_3 醇溶液加以鉴别 ()
4. 按 SN1 历程, $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ 反应的活性比 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ 高 ()
5. 按 SN2 历程, $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ 反应速率比 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ 快 ()

三、命名下列化合物



四、写出下列化合物的结构式

1. 4-硝基-2-氯甲苯
2. 2-甲基-3-溴丁烷
3. 2,2-二甲基-1-碘丙烷
4. 3-甲基-2-溴戊烷
5. 2-氯-1,4-戊二烯

五、推断题

1. 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 的化合物 A, 用强碱处理, 得到两个分子式为 C_4H_8 的异构体 B 及 C, 写出 A, B, C 的结构式。
2. 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的 A, 与 KOH -乙醇溶液共热得 B, 分子式为 C_3H_6 , 如使 B 与 HBr 作用, 则得到 A 的异构体 C, 写出 A、B、C 的结构。
3. 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ 的 A, 以混酸硝化, 只得到一种一硝基产物, 推断 A 的结构。
4. 某化合物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$, 无旋光性, 可使溴褪色, 1mol 此化合物与 1mol H_2 加成后生成 1mol B , B 有旋光性。写出 A、B 的结构式。
5. 溴苯氯代后分离得到两个分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ 的异构体 A 和 B, 将 A 溴代得到几种分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}_2$ 的产物, 而 B 经溴代得到两种分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}_2$ 的产物 C 和 D。A 溴代后所得产物之一与 C 相同, 但没有任何一个与 D 相同。写出 A, B, C, D 的结构式。

六、合成题

1. 以 1-氯丙烷及必要试剂合成 2-溴丙烷。
2. 以 2-甲基-1-溴丙烷及必要试剂合成 2-甲基-2-丙醇。
3. 以 2-甲基-1-溴丙烷及必要试剂合成 2-甲基-1,2-二溴丙烷。
4. 以 4-甲基-3-溴苯磺酸及必要试剂合成 6-硝基-2-溴甲苯。

七、有机物光谱图分析题

图 4-32 为分子式 $C_3H_6Cl_2$ 的化合物 NMR 谱, 推测此化合物的结构式并标出各组峰的相对面积。

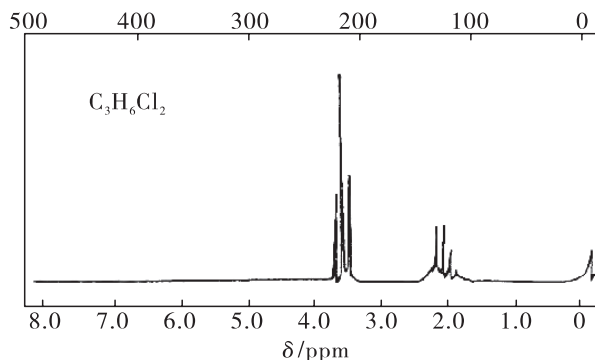


图 4-32 $C_3H_6Cl_2$ 的化合物 NMR 谱图

(覃永余)

七、醇、酚、醚

【学习要求】

1. 掌握 醇的结构、分类和命名。氢键的概念, 氢键对醇物理性质的影响。一元醇与金属的反应、取代反应、脱水反应、生成硫酸酯; 醇的氧化 (Sarrett 试剂、Jones 试剂和活性 MnO_2 , Oppenauer 氧化, 被高锰酸钾或重铬酸钠氧化); 二元醇的化学反应 [二元醇氧化、Pinacols (频哪醇) 重排、与氢氧化铜的反应]。硫醇的命名和化学性质; 酚的结构、分类和命名。酚羟基的反应 (酸性、酚醚的形成及克莱森重排、酚酯的形成和傅瑞斯重排、与三氯化铁的显色反应); 醚、冠醚和环氧化合物的结构、分类和命名。醚的化学性质 (羊盐的形成、醚键的断裂反应、过氧化物的形成)。环氧化合物的反应。硫醚的命名和化学性质。

2. 熟悉 醇与 HX 反应的机制。醇的制备方法 (酸催化水合、硼氢化—氧化反应、卤烃水解、格氏试剂与醛和酮加成)。酚的酸性及理论解释、芳环上的亲电取代反应 (卤代、硝化与亚硝化、磺化、付克反应、柯尔柏—施密特反应以及 Reimer-Timann 反应), 氧化反应。酚的制备 (环氧化合物的反应机制、开环反应的方向)。冠醚性质和用途。醚的制备 (醇分子间脱水、威廉姆逊合成法)。

3. 了解 醇的物理性质, 硫醇的物理性质, 二元醇被高碘酸氧化的机制。酚的物理性质, Claisen 重排反应机制。醚的物理性质, 硫醚的物理性质, 环氧化物开环反应的立体化学。

4. **重点与难点** 醇、酚、醚的结构、分类和命名，醇、酚、醚的性质，醇、酚、醚的制备。

【学习视角与要点】

本章主线：醇、酚、醚的结构 – 分类 – 命名 – 性质 – 重要化合物。

1. 醇、酚、醚的分类及命名。
2. 从醇的结构特点比较学习醇的脱水反应的反应机制。
3. 醇、酚、醚的化学性质。
4. 重要的醇、酚、醚化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 在下列醇化合物中，与金属钠反应最快的是
A. 甲醇 B. 乙醇 C. 丙醇 D. 2- 丙醇
2. 可与 FeCl_3 溶液显色的化合物是
A. 甲苯 B. 环己醇 C. 苯 D. 苯酚
3. 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应，无深蓝色溶液产生的是
A. 乙醇 B. 乙二醇 C. 甘油 D. 1, 2- 丙二醇
4. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 的名称为
A. 3- 羟基 -1- 丙烯 B. 1- 丙烯 -3- 醇
C. 2- 丙烯 -1- 醇 D. 1- 羟基 -2- 丙烯
5. 对苯酚性质描述正确的是
A. 具有弱酸性，酸性比 H_2O 弱 B. 具有弱酸性，酸性比 H_2CO_3 强
C. 不能与 NaOH 反应 D. 易发生亲电取代反应
6. 乙醇易溶于水，较合理的解释是
A. 乙醇与水形成分子间氢键 B. 乙醇和水都是液体
C. 乙醇分子间形成氢键 D. 乙醇分子发生缔合作用
7. 区别甲醇和乙醇的试剂是
A. 卢卡斯试剂 B. I_2 的碱性溶液
C. 希夫试剂 D. 托伦试剂
8. 能使溴水褪色的是
A. 苯酚 B. 苯 C. 甲醇 D. 丙酮
9. 互为同分异构体的是
A. 苯酚与苕醇 B. 硬脂酸与软脂酸

- C. 乙醇与甲醚
D. 醛与酮
10. 可发生碘仿反应的是
A. 丙醛 B. 甲醛 C. 乙醇 D. 丙酸
11. 下列哪个反应不能增长碳链
A. 乙醇在浓硫酸催化下加热到 $170^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$
B. 1- 苯基 -1- 乙酮与氢氰酸加成
C. 氯乙烷在醇溶液中与 NaCN 反应
D. 环氧乙烷与格氏试剂加成
12. 符合 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的结构式有多少种
A. 4 种 B. 5 种 C. 6 种 D. 7 种
13. 乙醇的同分异构体是
A. 乙二醇 B. 乙醛 C. 乙醚 D. 甲醚
14. 丁醇与下列哪一种化合物互为同分异构体
A. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_3$ B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
C. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
15. 下列物质中哪一个是叔醇
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
C. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
16. 2- 甲基 -3- 戊醇脱水后主要生成下列哪一种化合物
A. 2- 甲基 -1- 戊烯 B. 2- 甲基戊烷
C. 3- 戊烯 D. 2- 甲基 -2- 戊烯
17. 两分子乙醇间作用生成醚的反应属于
A. 取代反应 B. 分子间脱水反应
C. 酯化反应 D. 氧化反应
18. 能使甘油生成蓝色化合物的试剂是
A. 硫酸 B. 氢氧化钙 C. 氢氧化钠 D. 氢氧化铜
19. 在铜催化下, 高温时 1- 丙醇被氧化成某化合物, 与该化合物互为同分异构体的是
A. 2- 丙醇 B. 丙酮 C. 甲乙醚 D. 乙酸甲酯
20. 不可与 FeCl_3 溶液起颜色反应的物质为
A. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$ B. 邻甲苯酚
C. 苯甲酸 D. 间苯二酚
21. 在下列各种溶液中, 分别滴入 FeCl_3 溶液呈现蓝色的是
A. 苯醇 B. 亚铁氰化钾 C. 环己醇 D. 苯酚

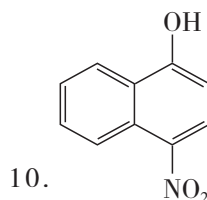
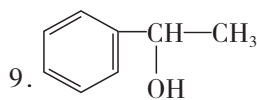
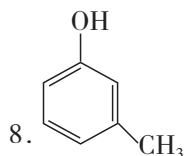
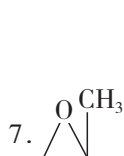
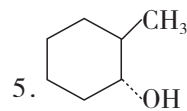
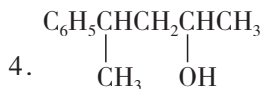
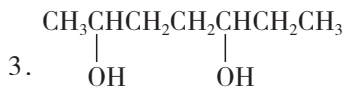
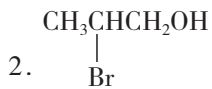
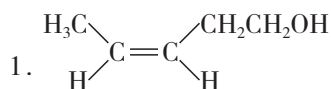
22. 下列化合物中最容易与溴发生反应的是
A. 苯 B. 溴苯 C. 甲苯 D. 苯酚
23. 下面的说法正确的是
A. 常用无水氯化钙干燥乙醇
B. 乙醇能与金属钠反应放出氢气, 说明乙醇具有酸性
C. 醇与无机酸发生酯化反应时, 脱去羟基, 与有机酸发生酯化反应时, 脱去氢
D. 伯醇不能使卢卡斯试剂变混浊
24. 下面哪种物质不能与新制的氢氧化铜溶液反应生成深蓝色溶液
A. 乙二醇 B. 葡萄糖 C. 丙三醇 D. 1, 3- 丙二醇
25. 下列哪一种醇与卢卡斯试剂反应最快
A. $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
C. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
26. 在苯酚溶液中滴入几滴三氯化铁溶液振荡后溶液呈
A. 紫色 B. 粉红色 C. 绿色 D. 黄色
27. 在下述物质中沸点最高的是
A. 丙烷 B. 丙醇 C. 丙炔 D. 丙酸
28. 下列有机物不是醇类的是
A. 烷烃分子中的氢原子被羟基取代后的化合物
B. 脂环烃分子中的氢原子被羟基取代后的化合物
C. 苯环侧链上的氢原子被羟基取代后的化合物
D. 苯环上的氢原子被羟基取代后的化合物
29. 下列有机物是仲醇的是
A. 正丁醇 B. 异丁醇
C. 丙醇 D. 2- 甲基 -2- 丙醇
30. 乙醇和浓硫酸加热到 170°C 时, 可能生成的产物是
A. 乙烷 B. 乙烯 C. 乙醚 D. 乙醛
31. 下列物质不能发生脱氢氧化化的醇是
A. 甲醇 B. 2- 丙醇
C. 乙醇 D. 2- 甲基 -2- 丙醇
32. 醇的官能团是
A. 醇羟基 B. 酚羟基 C. 醛基 D. 羰基
33. 禁用工业酒精配制饮料酒是因为工业酒精中含有
A. 甲醇 B. 乙醇 C. 丙醇 D. 丙三醇

34. 医药上用乙醇用消毒剂, 杀菌能力最强的浓度是
 A. 95% B. 80% C. 75% D. 60%
35. 检验邻 - 甲基苯酚应使用下述哪种试剂
 A. 氢氧化铜溶液 B. 三氯化铁溶液
 C. 托伦试剂 D. 卢卡斯试剂
36. 检验乙醇中是否有少量水, 最好的方法是
 A. 加金属钠 B. 加无水氯化钙
 C. 加浓硫酸 D. 加无水硫酸铜
37. 哪两种试剂可以用于区别苄醇、对 - 苯甲酚、苯甲醚
 A. Na 和 FeCl_3 B. Na 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 C. Cu 粉和 FeCl_3 D. 溴水和 FeCl_3
38. 仲醇氧化后的产物是
 A. 醛 B. 酮 C. 羧酸 D. 酯
39. 检验甘油可用下列哪种试剂
 A. 卢卡斯试剂 B. 氢氧化铜溶液
 C. 三氯化铁溶液 D. 托伦试剂

二、判断题

1. 苯酚显弱酸性, 故能与碳酸氢钠作用放出二氧化碳 ()
2. 苯酚比苯容易发生亲核取代反应 ()
3. 醇脱水时, 氢原子主要是从含氢较多的 β - 碳原子上脱去的 ()
4. 氯化钙能与低级醇形成结晶醇配合物, 故不能用其作为醇干燥剂 ()
5. 醚在水中有有一定的溶解度, 是因为分子中氧原子具有未成键的孤对电子的缘故 ()

三、命名下列化合物



四、写出下列化合物的结构式

- | | |
|-----------------|-----------------------|
| 1. 3-戊醇 | 2. 2, 3-二甲基-2, 3-戊二醇 |
| 3. 2, 3-丁二醇 | 4. 2, 3-二甲基-3-乙基-1-戊醇 |
| 5. 环己基甲醇 | 6. 2-甲基-3-苯基-1-丙醇 |
| 7. α -萘酚 | 8. 2-甲基-6-乙基苯酚 |
| 9. 甲基异丙基硫醚 | 10. 2-乙氧基甲苯 |

五、推断题

- 某化合物 A ($C_5H_{12}O$) 脱水可得 B (C_5H_{10})，B 可与溴水加成得到 C ($C_5H_{10}Br_2$)，C 与氢氧化钠的水溶液共热转变为 D ($C_5H_{12}O_2$)，D 在高碘酸的作用下最终生成乙酸和丙酮。试推测 A 的结构，并写出有关化学反应式。
- 化合物 A ($C_9H_{12}O$) 与 NaOH、 $KMnO_4$ 均不反应，遇 HI 生成 B 和 C，B 遇溴水立即变为白色浑浊，C 经 NaOH 水解，与 $Na_2Cr_2O_7$ 的 H_2SO_4 溶液反应生成酮 D，试写出 A、B、C、D 的结构简式与相应反应式。

六、有机物光谱图分析题

一个未知物的分子式为 C_2H_4O ，它的红外光谱图中 $3600\sim 3200cm^{-1}$ 和 $1800\sim 1600cm^{-1}$ 处都没有峰，试问上述化合物的结构如何？

(岑春田)

八、醛和酮

【学习要求】

1. 掌握 醛和酮的结构、分类和命名。亲核加成反应及活性，亲核加成反应机制；醛、酮的化学性质：亲核加成反应（与 HCN 、 $NaHSO_3$ 、 ROH ，氨的衍生物和金属有机化合物的加成）； α -活泼氢的反应〔酮式和烯醇式互变异构、羟醛缩合反应（分子间）、卤代反应及卤仿反应〕；氧化反应〔 $KMnO_4/H^+$ ；Tollens（吐伦）试剂，Fehling（菲林）试剂〕和还原反应〔Clemensen（克莱门森）还原，Wolff-kishner-黄鸣龙还原，催化氢化；金属氢化物还原及酮的双分子还原〕；康尼查罗反应；Witting（魏蒂希）反应。

2. 熟悉 羟醛缩合反应碱催化机制和酸催化机制、分子内及交叉羟醛缩合；醛、酮的碱催化卤代反应机制及卤仿反应机制。Meerwein-Ponndorf(麦尔外因彭多夫)还原。安息香缩合反应；醛、酮的制备（醇的氧化与脱氢、芳烃的氧化、傅-克反应、盖特曼-柯赫反应）； α ， β 不饱和醛、酮的结构， α ， β -不饱和醛酮的 1, 4 和 1, 2 加成；麦克尔加成反应；醌的命名、羰基的亲核加成反应、碳碳双键的加成反应共轭加成反应，对苯醌的反应。醌的制备。

3. 了解 醛酮的物理性质，不对称合成，插烯规律，Diels-Alder 反应的立体化学、烯酮的反应。

4. 重点与难点 醛、酮的分类和命名，羰基的结构特点，醛酮的性质，醛酮的制备。

【学习视角与要点】

本章主线：醛和酮的结构 - 分类 - 命名 - 性质 - 重要化合物。

1. 醛和酮的分类及命名。
2. 从醛和酮的结构特点比较学习醛和酮及相关化合物的亲核加成反应反应机制。
3. 醛和酮的化学性质。
4. 重要的醛和酮化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 下列物质不能使溴水褪色的是
A. 乙醛 B. 苯酚 C. 水杨酸 D. 乙烯
2. 既能发生氧化反应，又能发生还原反应生成伯醇的是
A. 丙酮 B. 乙酸乙酯 C. 丙酸 D. 丙醛
3. 下列羰基化合物中，不可以与 HCN 反应的是
A. 甲醛 B. 苯甲醛 C. 丙酮 D. 环己酮
4. 醛、酮分子中的羰基碳原子的杂化状态是
A. 都是 sp B. 都是 sp^2
C. 都是 sp^3 D. 分别是 sp^2 和 sp^3
5. 下列化合物中，不可以发生碘仿反应的是
A. 甲醛 B. 乙醛 C. 乙醇 D. 丙酮
6. 能与 2, 4- 二硝基苯肼反应生成黄色沉淀，但不发生银镜反应的是
A. CH_3CH_2CHO B. CH_3CH_2OH
C. CH_3COCH_3 D. $C_2H_5-O-C_2H_5$
7. 酮分子中的 α - 碳原子上的氢原子较活泼，其原因是
A. 极性羰基的吸电子作用
B. $\sigma-\pi$ 超共轭效应的作用
C. 连接在 α - 碳原子上基团的空间效应的作用
D. 连接在 α - 碳原子斥电子基团的作用
8. 能将 $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ 氧化成 $CH_3CH(OH)CH_2COOH$ 的试剂是
A. 托伦试剂 B. 酸性高锰酸钾溶液
C. 酸性重铬酸钾溶液 D. 次溴酸溶液

9. 醛、酮与氨基脲作用的产物是
A. 肟 B. 缩氨基脲 C. 腙 D. 氰醇
10. 制备肉桂醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CHO}$ 需要的原料是
A. 甲醛和苯甲醛 B. 甲醛和苯乙醛
C. 乙醛和苯乙酮 D. 乙醛和苯甲醛
11. 下列哪种试剂不能用来鉴别乙醛和丙酮
A. 卢卡斯试剂 B. 希夫试剂 C. 班氏试剂 D. 斐林试剂
12. 下列物质中, 加入金属 Na 时不生成氢气的是
A. 乙醛 B. 乙醇 C. 醋酸 D. 石炭酸
13. 既能发生氧化反应又能发生还原反应的是
A. 乙醇 B. 仲丁醇 C. 乙醛 D. 乙醚
14. 不能与 HCN 发生加成反应的是
A. HCHO B. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$
C. $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ D. CH_3CHO
15. 下列物质不能使溴水褪色的是
A. 丙酮 B. 苯酚 C. 水杨酸 D. 乙炔
16. 乙醛与 HCN 的反应属于
A. 亲电取代反应 B. 亲电加成反应
C. 亲核取代反应 D. 亲核加成反应
17. 遇希夫试剂显紫红色的是
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ B. $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$
C. 苯酚 D. CH_3OH
18. 化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ 的名称是
A. 异戊醇 B. 异戊醛
C. 3-甲基丁醛 D. 2-甲基丁醛
19. 缩醛反应的催化剂是
A. 氯化氢溶液 B. 干燥氯化氢
C. 光照 D. 氢氧化钾
20. 下列化合物中能产生醇醛缩合反应的是
A. 乙醛 B. 2, 2-二甲基丙醛
C. 乙醇 D. 苯甲醛
21. 检查尿中是否含有丙酮, 可滴加
A. 氰化钠 B. 亚铁氰化钠

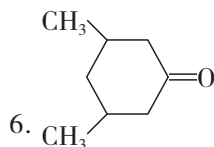
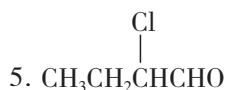
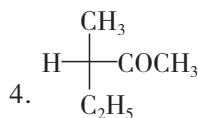
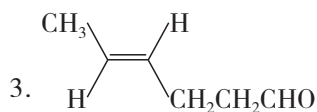
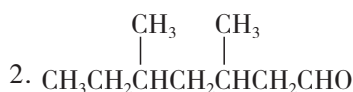
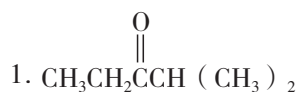
- C. 硫氰化钠
D. 亚硝酰铁氰化钠
22. 区别醛与酮可用下列哪一个试剂
A. 硝酸银溶液
B. 硝酸银的氨溶液
C. 硝酸银的醇溶液
D. 亚硫酸钠溶液
23. 常用氧化仲醇的方法制备下列哪种物质
A. 醛
B. 醚
C. 酮
D. 醌
24. 下列哪个化合物既能发生碘仿反应又能与希夫试剂发生反应
A. 乙醇
B. 乙醛
C. 丙酮
D. 乙酸
25. 不能与醛酮发生加成反应的物质是
A. H_2
B. $LiAlH_4$
C. $NaHSO_3$
D. Cl_2
26. 甲醛分子中的碳原子是哪种杂化形式
A. sp
B. sp^2
C. sp^3
D. d^2sp^3
27. 下列哪个反应中可用作鉴别醛
A. 醛与氢的加成反应
B. 醛与氢氰酸的加成反应
C. 醛与希夫试剂的反应
D. 醇醛缩合反应
28. 下面哪个叙述是错误的
A. 醛与托伦试剂作用生成银镜
B. 脂肪醛与希夫试剂作用加热生成砖红色沉淀
C. 甲醛使希夫试剂变紫红后加入硫酸不褪色
D. 醛与过量亚硫酸氢钠作用生成沉淀
29. 可用斐林试剂鉴别下列哪组物质
A. 苯乙醛和苯甲醛
B. 丙醛和乙醛
C. 乙醛和苯甲酸溶液
D. 苯甲酸酐和乙酸酐
30. 托伦试剂的主要成分是
A. $NH_3 \cdot H_2O$
B. $AgNO_3$
C. $[Ag(NH_3)_2]OH$
D. Ag_2O
31. 班氏试剂的主要成分是
A. $CuSO_4$
B. Cu^{2+} 配离子
C. CuO
D. Cu_2O
32. 下列哪个化合物既能发生银镜反应, 又能与斐林试剂发生反应
A. 乙醛
B. 苯甲酸
C. 苯甲醛
D. 乙酸
33. 下列哪种途径不能得到乙醛
A. 氧化乙醇
B. 乙炔加水
C. 氧化环氧乙烷
D. 氧化乙酸

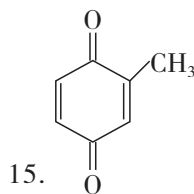
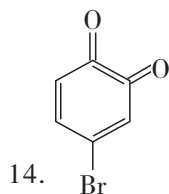
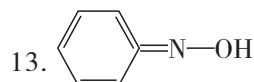
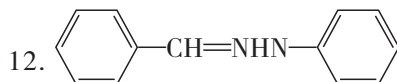
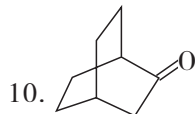
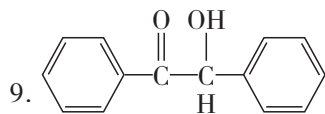
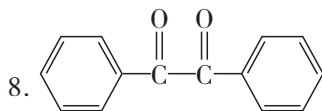
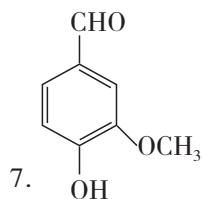
34. 工业上制镜或保温胆用下列哪种物质作还原剂
 A. 甲醛 B. 乙醛 C. 甲酸 D. 葡萄糖
35. 甲醛溶液可作为
 A. 氧化剂 B. 防腐剂 C. 腐蚀剂 D. 脱水剂
36. 能发生醇醛缩合反应的物质是
 A. 乙醛 B. 乙醛和乙醇 C. 乙醇 D. 丙酮
37. 醛酮中的 α -H 活泼的原因是因其结构中存在
 A. $p-\pi$ 共轭效应 B. $\pi-\pi$ 共轭效应
 C. 氧原子 D. $\sigma-\pi$ 共轭效应
38. 下列哪种物质能发生碘仿反应
 A. 异丙醇 B. 苯乙酸
 C. 苯甲醛 D. 二乙酮
39. 常用哪种试剂定性地检查尿中是否含有丙酮
 A. 与 NaCN 和硫酸反应 B. 与格氏试剂和 HCl 反应
 C. 在干燥 HCl 存在下与乙醇反应 D. 与碘的 NaOH 溶液反应

二、判断题

1. 具有相同碳原子数的醛和酮互为同分异构体 ()
2. 醛与醇在干燥氯化氢的作用下生成缩醛, 药物合成中常用此法保护醛基 ()
3. 醛、酮与 HCN 的加成反应属于亲核加成 ()
4. 醛、酮与氨的衍生物的加成反应属于亲核加成 ()
5. 能发生银镜反应的物质一定是醛类 ()

三、命名下列化合物





四、写出下列化合物的结构式

1. 2-甲基丙醛

2. 乙烯酮

3. 乙二醛缩甲醚

4. (E)-3-苯基丙烯醛

5. (R)-3-氯-2-丁酮

6. 苯乙酮

7. 5,6-二氯-2-环己烯-1,4-二酮

8. 环己酮缩氨脲

9. 三聚乙醛

10. 苯甲醛-2,4-二硝基苯腙

五、推断题

- 某化合物分子式为 $C_6H_{12}O$ ，能与羟氨作用生成肟，但不起银镜反应，在铂的催化下进行加氢，则得到一种醇，此醇经过脱水、臭氧化、水解等反应后，得到两种液体，其中之一能起银镜反应，但不起碘仿反应，另一种能起碘仿反应，而不能使 Fehling 试剂还原，试写出该化合物的构造式。
- 有一个化合物 (A)，分子式是 $C_8H_{14}O$ ，(A) 可以很快地使水褪色，可以与苯肼反应，(A) 氧化生成一分子丙酮及另一化合物 (B)。(B) 具有酸性，同 $NaOCl$ 反应则生成氯仿及一分子丁二酸。试写出 (A) 与 (B) 可能的构造式。
- 化合物 A ($C_{12}H_{18}O_2$)，不与苯肼作用。将 A 用稀酸处理得到 B ($C_{10}H_{12}O$)，B 与苯肼作用生成黄色沉淀。B 用 $I_2/NaOH$ 处理，酸化后得 C ($C_9H_{10}O_2$) 和 CHI_3 。B 用 Zn/HCl 处理得 D ($C_{10}H_{14}$)。A、B、C、D 用 $KMnO_4$ 氧化都得到邻苯二甲酸。试推测 A~D 可能的结构。

六、合成题

1. 用苯和 ≤ 2 碳的有机化合物合成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

2. 由 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 合成 $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{CHO} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

3. 由 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 合成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$

七、有机物光谱图分析题

1. 化合物 A ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$)， ^1H NMR 如下： δ 0.9 (9H, 单峰)，1.10 (3H, 单峰)，3.40 (1H, 四重峰)，4.40 (1H, 单峰)，A 与酸共热生成 B (C_6H_{12}) B 经臭氧化和还原水解生成 C ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)，C 的 ^1H NMR 只有一个信号： δ = 2.1，单峰。请推断 A、B、C 的结构。

2. 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ ，IR 谱在 1710cm^{-1} 处有强吸收峰，用碘的氢氧化钠溶液处理 A 时，得到黄色沉淀，但不能与 Tollens 试剂生成银镜，然而 A 先用稀硫酸处理后，再与 Tollens 试剂作用，有银镜生成。A 的 ^1H NMR 谱数据如下：

δ 2.1 (3H, 单峰)， δ 2.6 (2H, 多重峰)， δ 3.2 (6H, 单峰)， δ 4.7 (1H, 三重峰) 试推测 A 的结构。

3. 根据化合物 A、B 和 C 的 IR 谱图和 ^1H NMR 谱图，写出它们的构造式(注：为便于解答，图谱见参考答案)。

(岑春田)

九、羧酸和取代羧酸

【学习要求】

1. **掌握** 羧酸的分类、命名、结构及常见俗名。羧酸的化学性质：成盐反应，羧基中羟基的取代反应(生成酰卤、酸酐、酯、酰胺)，还原反应， α -氢的反应，脱羧与二元酸的热解反应；取代羧酸的分类、命名和结构。卤代酸的化学性质；羟基酸的受热反应。

2. **熟悉** 影响羧酸酸性的因素及理论解释，邻位效应。酯化反应历程。羧酸的制备(氧化法，腈水解法，格氏试剂法)；取代羧酸的制备，[Reformatsky (雷福尔马茨基)]反应。

3. **了解** 羧酸 α -H 被卤代的反应机制，羧酸的物理性质；邻基参与的概念，Reformatsky 反应机制。

4. 重点与难点 羧酸的结构、分类和命名；羧酸的性质；取代羧酸的化学性质。

【学习视角与要点】

本章主线：羧酸和取代羧酸的结构－分类－命名－性质－重要化合物。

1. 羧酸和取代羧酸的分类及命名。
2. 从羧酸和取代羧酸的结构特点比较学习羧酸和取代羧酸及相关化合物的羧基中羟基的取代及脱羧与二元酸的热解反应机制。
3. 羧酸和取代羧酸的化学性质。
4. 重要的羧酸和取代羧酸化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 下列羧酸或取代羧酸中，酸性最强的是
 - A. α -羟基丙酸
 - B. β -羟基丙酸
 - C. 丙酸
 - D. 丁酸
2. 属于酮体的化合物是
 - A. α -丁酮酸
 - B. α -羟基丁酸
 - C. β -丁酮酸
 - D. 丙酮酸
3. 羧酸具有酸性的原因是
 - A. 羧基的 $-I$ 效应
 - B. 羧基的 $+I$ 效应
 - C. 羧基的 $\pi-\pi$ 共轭效应
 - D. 羧基的 $P-\pi$ 共轭效应
4. 既能使蓝色石蕊试液变红，又能与 $FeCl_3$ 发生显色反应的是
 - A. 苯甲酸
 - B. 对-氨基苯甲酸
 - C. 水杨酸
 - D. 对-甲基苯酚
5. 两个 α -羟基酸脱水后的产物是
 - A. 内酯
 - B. 酸酐
 - C. 交酯
 - D. 环酮
6. 下列物质酸性大小排列正确的
 - A. 乙酸 $< H_2CO_3 < 苯酚 < 乙醇$
 - B. 乙酸 $> H_2CO_3 > 苯酚 > 乙醇$
 - C. 乙酸 $> 苯酚 > H_2CO_3 > 乙醇$
 - D. 苯酚 $> 乙酸 > H_2CO_3 > 乙醇$
7. 下列化合物中，能与托伦试剂反应的是
 - A. α -羟基丁酸
 - B. β -丁酮酸
 - C. α -丁酮酸
 - D. 酮体
8. 能将苯酚、甘油、甲醛、甲酸四种物质同时鉴别的试剂是
 - A. 托伦试剂
 - B. 新配制的 $Cu(OH)_2$
 - C. 希夫试剂
 - D. 斐林试剂

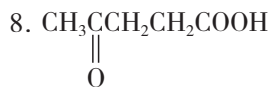
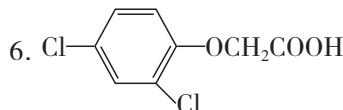
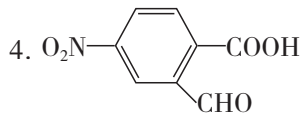
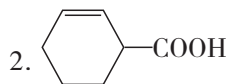
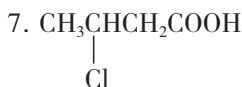
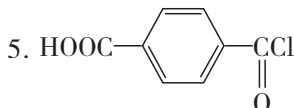
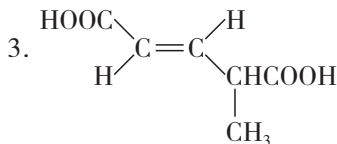
9. 既能使高锰酸钾褪色，又能与班氏试剂作用的是
A. 乙酸乙酯 B. 石炭酸 C. 甘油 D. 甲酸
10. 下列化合物酸性最强的是
A. $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ B. HCOOH
C. CH_3COOH D. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$
11. 阿司匹林可用水杨酸与下列哪种物质反应合成
A. 乙醇 B. 乙酐 C. 乙醛 D. 乙酸
12. 下列物质中羟基上的氢原子最活泼的是
A. 乙醇 B. 苯酚 C. 乙酸 D. 苯甲酸
13. 最容易电离出氢离子的物质是
A. 羧酸 B. 碳酸 C. 醇 D. 苯酚
14. 丙二酸脱羧后的产物为
A. 酸酐 B. 酰胺 C. 乙酸 D. 卤代酸
15. 下列物质酸性由强到弱的顺序是
A. 乙二酸、苯甲酸、乙酸、碳酸、苯酚 B. 苯甲酸、乙酸、乙二酸、碳酸、苯酚
C. 苯甲酸、乙二酸、碳酸、乙酸、苯酚 D. 乙酸、乙二酸、苯甲酸、碳酸、苯酚
16. 下列有机物中，既能使溴水褪色，也能使酸性高锰酸钾溶液褪色，还能使蓝色石蕊试纸变红的是
A. 甲酸甲酯 B. 苯酚 C. 1, 3-丁二烯 D. 丙烯酸
17. 下列物质中酸性最强的是
A. 乙醇 B. 乙醚 C. 乙酸 D. 甲酸
18. 下列有机物分子中，没有酰基的是
A. 乙醇 B. 乙酸 C. 丙酮 D. 乙酸钠
19. 制肥皂的主要副产物是
A. 硬化油 B. 硬脂酸 C. 甘油 D. 乙二醇
20. 最简单的氨基酸是
A. 胱氨酸 B. 丙氨酸 C. α -氨基乙酸 D. 组氨酸
21. 下列化合物既能溶于酸，又能溶于碱的是
A. 盐酸苯胺 B. 硬脂酸 C. 苯酚 D. 甘氨酸
22. 与氨基酸反应生成蓝色物质的试剂是
A. 氢氧化钡 B. 硝酸 C. 茚三酮 D. 氢氧化钠
23. 甲酸和甲醛均具有还原性的原因是
A. 两者的结构中都有羰基 B. 两者的结构中都有 α -H

- C. 两者的结构中都有羧基
D. 两者的结构中都有醛基
24. 下列化合物不能起碘仿反应的是
A. 乙醇 B. 乙醛 C. 丙酮 D. 丙酸
25. 醋酸是一种弱酸是因为
A. 它在水中的溶解度不很大 B. 它只能和很活泼的金属起反应
C. 在水溶液中, 它只能生成少量 H^+ D. 它不易和碱反应
26. 水果与花有香味, 主要是其中含有
A. 醇类化合物 B. 酯类化合物
C. 芳香烃 D. 芳香醇
27. 下列化合物中酸性最强是
A. $CH_2ClCOOH$ B. $CHCl_2COOH$
C. CCl_3COOH D. CH_2ClCH_2COOH
28. 下列羧酸中, 常温下为液体的是
A. 草酸 B. 苯甲酸 C. 蚁酸 D. 硬脂酸
29. 氢氧化钠和乙醇都能和乙酸发生反应, 下列哪种说法是正确的
A. 两种反应都生成盐
B. 两种反应都是可逆的
C. 两种反应都需要催化剂
D. 在室温下和 $NaOH$ 的反应很快完成而和乙醇的反应则不能完成
30. 丁二酸脱水后的产物是
A. 丁醚 B. 乙醚 C. 1-丁烯 D. 丁二酐
31. 下面哪种物质不易被高锰酸钾氧化
A. 甲酸 B. 乙酸 C. 乙醛 D. 甲酸乙酯
32. 下列试剂除哪个外均可用来区别甲酸和乙酸
A. 高锰酸钾溶液 B. 希夫试剂
C. 班氏试剂 D. 氢氧化钠溶液

二、判断题

1. $HCOOH$ 既可与托伦试剂反应, 又可与氢氧化钠反应 ()
2. 羟基酸的酸性比相同碳原子数的羧酸强 ()
3. 可使用 $FeCl_3$ 的试剂鉴别邻-甲氧基苯甲酸和邻-羟基苯甲酸 ()
4. 羟基丙酸加热后放出 CO_2 形成内酯 ()
5. 乙酸既有较强的酸性, 能与 $NaCO_3$ 反应放出气体, 又能与托伦试剂反应形成银镜的物质是 ()

三、命名下列化合物



四、写出下列化合物的结构式

1. 2, 2- 甲基丁酸

2. 1- 甲基环己基甲酸

3. 软脂酸

4. 2- 己烯 -4- 炔 -1, 6- 二酸

5. 3- 苯基 -2- 羟基苯甲酸

6. 9, 10- 蒽醌 -2- 甲酸

五、推断题

1. 化合物 A ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$), 它不溶于水, 稀盐酸及稀碳酸氢钠溶液, 但能溶于氢氧化钠溶液。A 与稀氢氧化钠共热后, 冷却酸化得一沉淀 B ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), B 能溶于 NaHCO_3 溶液, 并放出气体, B 遇 FeCl_3 溶液产生紫色, B 的一种衍生物是常用药物 APC 的成分之一。试写出 A、B 的结构式及各步反应式。

2. 某二元酸 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (D), 受热时转化成中性化合物 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (E), (E) 用浓 HNO_3 氧化生成二元酸 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (F)。 (F) 受热脱水成酸酐 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ (G); (G) 用 LiAlH_4 还原得 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ (H)。 (H) 能脱水生成 3, 4- 二甲基 -1, 5- 己二烯。试推导 (D)~(H) 的构造。

六、合成题

1. 由异丁烯制备 2, 2- 二甲基丙酸

2. 乙炔制乙酸乙酯



4. 由乙烯合成丙烯酸

5. 苯甲酸与乙醇在浓硫酸催化下发生酯化反应。试设计一个从反应混合物中获得纯的苯甲酸乙酯的方法 (产物沸点 212.4°C)。

七、有机物光谱图分析题

1. 化合物(A), 分子式为 $C_3H_5O_2Cl$, 其 NMR 数据为: $\delta_1=1.73$ (双峰, 3H), $\delta_2=4.47$ (四重峰, 1H), $\delta_3=11.2$ (单峰, 1H)。试推测其结构。
2. 某化合物 A 的熔点为 85°C , MS 分子离子峰在 480m/e , A 不含卤素、氮和硫。A 的 IR 在 1600cm^{-1} 以上只有 $3000\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 和 1735cm^{-1} 有吸收峰。A 用 NaOH 水溶液进行皂化, 得到一个不溶于水的化合物 B, B 可用有机溶剂从水相中萃取出来。萃取后水相用酸酸化得到一个白色固体 C, 它不溶于水, m.p. $62^\circ\text{C} \sim 63^\circ\text{C}$, B 和 C 的 NMR 证明它们都是直链化合物。B 用铬酸氧化得到一个中和当量为 256 的羧酸, 求 A 和 B 的结构。

(岑春田)

十、羧酸衍生物

【学习要求】

1. **掌握** 羧酸衍生物的结构、分类、命名及化学性质。羧酸衍生物亲核加成-消除反应的机制, 酯碱性水解和酸性水解的反应机制。
2. **熟悉** 碳酸衍生物的结构、分类和命名, 脲的结构和性质, 羧酸衍生物的制备。
3. **了解** 羧酸衍生物的物理性质, 原酸衍生物结构、碳酰氯的结构与性质, 蜡结构、磷脂结构。
4. **重点与难点** 羧酸衍生物的结构、命名及化学性质, 碳酸衍生物的结构和性质, 油脂的结构和性质。

【学习视角与要点】

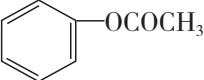

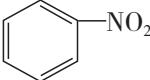
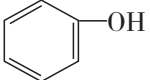
本章主线: 羧酸衍生物、碳酸衍生物的概念-结构-分类-命名-性质-应用。

1. 羧酸衍生物、碳酸衍生物的结构、分类和命名。
2. 从羧酸衍生物的结构特点, 分析羧酸衍生物亲核加成-消除反应的机制, 理解其性质。
3. 羧酸衍生物、碳酸衍生物、油脂的化学性质及鉴定。
4. 羧酸衍生物、碳酸衍生物、油脂在医药和生活上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 下列物质中最易水解的是
 A. 乙酰胺 B. 乙酰氯 C. 乙酐 D. 乙酸乙酯

2. 羧酸衍生物水解、醇解和氨解的反应机制是
 A. 亲核取代 B. 亲核加成 C. 亲电取代 D. 亲电加成
3. 下列化合物中, 不属于羧酸衍生物的是
 A. CH_3COCl B. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
 C. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ D. ClCH_2COOH
4. 下列化合物中, 能发生缩二脲反应的是
 A. 尿素 B. 乙酸酐
 C. 乙酰乙酸乙酯 D. 乙酸乙酯
5. 分子结构中含有胆碱残基的化合物是
 A. 卵磷脂 B. 脑磷脂 C. 油脂 D. 磷脂
6. 在强碱性溶液中, 与稀 CuSO_4 溶液作用时, 出现紫红色的化合物是
 A. 脲 B. 球蛋白 C. 甘油 D. 尿素
7. 比较下列化合物中水解速率最快的是
 A. 乙酰胺 B. 乙酸乙酯 C. 乙酰氯 D. 乙酸酐
8. 下列化合物不能使三氯化铁溶液显色的是
 A. 苯酚 B. 对苯二酚 C. 苯甲醇 D. 水杨酸
9. 1mol 油脂完全水解后能生成
 A. 1mol 甘油和 1mol 水 B. 1mol 甘油和 1mol 脂肪酸
 C. 3mol 甘油和 1mol 脂肪酸 D. 1mol 甘油和 3mol 脂肪酸
10. ①  ②  ③  ④ 
- 以上四种化合物中, 发生硝化反应最难的是
 A. ① B. ② C. ③ D. ④
11. 下列化合物中, 能与亚硝酸反应的是
 A. 丙酮酸 B. 乳酸 C. 脲 D. 乙酸
12. 下列化合物中不能与水混溶的为
 A. 乙醚 B. 乙醇 C. 乙酸 D. 乙腈
13. 下列化合物中与水反应的活性最大的是
 A. 乙酐 B. 乙酰氯 C. 乙酰胺 D. 乙酸乙酯
14. 下列化合物中碱性最强的是
 A. 乙酸乙酯 B. 乙酰氯 C. 乙酐 D. 乙酰胺
15. 在空气中最易吸湿变质的化合物是
 A. 乙酰氯 B. 乙酐 C. 乙酸乙酯 D. 乙酰胺

16. 细胞膜中的磷脂主要是

- A. 鞘磷脂 B. 甘油磷脂 C. 脑苷脂 D. 甘油糖脂

17. 下列物质最易发生酰化反应的是

- A. RCOOR B. RCONH_2 C. RCOX D. $(\text{RCO})_2\text{O}$

18. 不发生酰化反应的是

- A. 二甲胺 B. 苯胺 C. 三甲胺 D. N-甲基苯胺

19. 亲核反应活性最高的是

- A. 乙酰氯 B. N-甲基乙酰胺 C. 乙酸乙酯 D. 乙酐

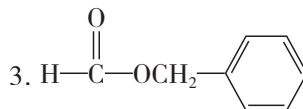
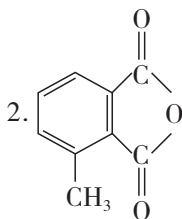
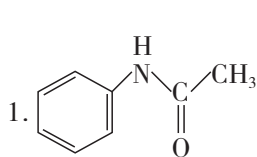
20. 下列化合物中不能发生银镜反应的是

- A. 甲酸乙酯 B. 甲酰胺 C. 甲酸 D. 二甲基酮

二、判断题

1. 无机酸和碱都可以催化酯水解 ()
2. 无机酸和碱都不能催化酰胺水解 ()
3. 羧酸衍生物的水解活性顺序是酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺 ()
4. 在酰化反应中, 离去基团的碱性越强越容易发生反应 ()
5. 乙酰乙酸乙酯分子中无碳碳双键, 因此不能使溴水褪色 ()
6. 脂肪族酰胺无明显碱性, 因此碳二酰胺也无碱性 ()
7. 丙二酰脲存在互变异构现象 ()

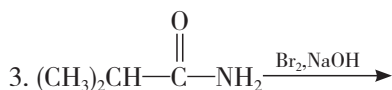
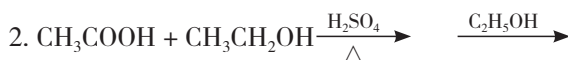
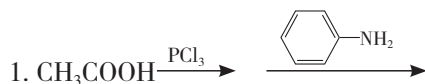
三、命名或写出下列化合物的结构简式

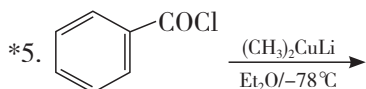
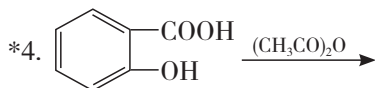


4. 3-甲基苯甲酰氯

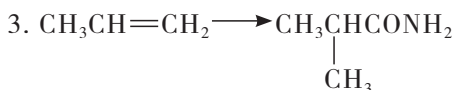
5. 乙丙酐

四、完成下列反应式





★ 五、完成下列转变



★ 六、推断题

1. 有两个酯类化合物 A 和 B，分子式均为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 。A 在酸性条件下水解成甲醇和另一个化合物 C ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)，C 可使 $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ 溶液褪色。B 在酸性条件下水解成一分子羧酸和化合物 D，D 可发生碘仿反应，也可与 Tollens 试剂作用。试推测 A、B、C、D 的构造。
2. A、B、C 分子式均为 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)，A 可与 NaHCO_3 溶液反应生成 CO_2 ，B、C 则不能反应，但 B、C 可碱性水解；B 的水解液蒸馏，馏出液可发生碘仿反应，而 C 则不行。试推测 A、B、C 结构。
3. 某化合物的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ，其 IR 和 ^1H NMR 谱数据如下。IR 谱：在 $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$ ， 2725cm^{-1} ， 1725cm^{-1} （强）， $1220\sim 1160\text{cm}^{-1}$ （强）， 1100cm^{-1} 处有吸收峰。 ^1H NMR 谱： $\delta=1.29$ （双峰，6H）， $\delta=5.13$ （七重峰，1H）， $\delta=8.0$ （单峰，1H）。试推测其构造。

（杨 梅）

十一、含氮化合物

【学习要求】

1. **掌握** 硝基、胺、重氮盐和偶氮化合物的结构、分类、命名。硝基化合物、胺、芳香重氮盐的化学性质。

2. **熟悉** 联苯胺重排、硝基化合物的互变异构现象，胺的制法，芳香重氮盐的置换反应及其在合成中的应用。

3. **了解** 烯胺在合成上的应用，Hofmann 消除反应在胺结构测定中的应用，胺的物理性质，重氮甲烷结构和性质。

4. 重点与难点

【学习视角与要点】

本章主线：硝基化合物、胺、芳香重氮盐的结构-分类-命名-性质-重要化合物。

1. 硝基、胺、重氮盐和偶氮化合物的结构、分类和命名。
2. 从硝基对芳环上的亲核取代反应活性的影响，理解硝基化合物的性质。
3. 硝基化合物、胺、芳香重氮盐的化学性质及伯胺、仲胺、叔胺的鉴别。
4. 硝基化合物、胺、芳香重氮盐在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

- 下列化合物属于叔胺的是
A. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$
B. CH_3NHCH_3
C. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
D. $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$
- 下列化合物属于仲胺的是
A. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{NH}_2$
B. CH_3NHCH_3
C. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
D. $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$
- 下列反应中可用于鉴别伯胺、仲胺、叔胺的是
A. 酯化反应
B. Hinsberg 反应
C. 与 HNO_3 反应
D. 与盐酸反应
- 下列化合物在水溶液中碱性最大的是
A. 氨
B. 甲胺
C. 二甲胺
D. 三甲胺
- 以下物质显碱性的是
A. 苯酚
B. 丁胺
C. 乙醇
D. 乙醚
- 以下物质中能与亚硝酸反应是
A. 丙酮
B. 甘油
C. 苯胺
D. 乙醛
- 以下物质中，苯环上亲电取代反应活性最小的是
A. 苯
B. 苯胺
C. 苯乙酮
D. 邻苯二甲酸酐
- 下列化合物属于季铵盐的是
A. $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}^-$
B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
C. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$
D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}^-$
- 下列化合物中碱性最强的是
A. 苯胺
B. 二苯胺
C. 三苯胺
D. 对甲苯胺

10. 下列胺类化合物不能与酰氯反应的是
 A. 甲胺 B. 二甲胺 C. 三甲胺 D. 乙胺
11. 下列胺类化合物能与亚硝酸反应产生氮气的是
 A. 甲胺 B. 二甲胺 C. 三甲胺 D. 二乙胺
12. 下列胺类化合物能与亚硝酸反应生成亚硝基胺的是
 A. 甲胺 B. 乙胺 C. 苯胺 D. 二苯胺
13. 下列胺类化合物在暴露在空气中即能被氧化的是
 A. 甲胺 B. 二甲胺 C. 乙胺 D. 苯胺
14. 下列胺类化合物能与酸酐发生酰化反应的是
 A. 二甲胺 B. 三甲胺
 C. 三乙胺 D. N, N- 二甲基苯胺
15. 下列胺类化合物能与亚硝酸反应生成黄色油状物的是
 A. 甲胺 B. 二甲胺 C. 乙胺 D. 苯胺
16. 下列各组胺类化合物可用苯磺酰氯区别开来的是
 A. 二甲胺和二乙胺 B. 三甲胺和三乙胺
 C. 苯胺和对甲苯胺 D. N- 甲基苯胺和 N, N- 二甲基苯胺
17. 重氮化反应的条件通常是
 A. 加热、弱碱性 B. 加热、弱酸性
 C. 低温、弱酸性 D. 低温、强酸性
18. 季铵盐可由哪两种物质作用生成
 A. 伯胺和卤代烷 B. 仲胺和卤代烷
 C. 叔胺和卤代烷 D. 伯胺和酰卤
19. 与 HNO_2 反应能生成 N- 亚硝基化合物的是
 A. 脂肪伯胺 B. 脂肪仲胺 C. 脂肪叔胺 D. 芳香伯胺
- *20. 四种化合物: A. 苯胺, B. 对硝基苯胺, C. 间硝基苯胺, D. 邻硝基苯胺, 它们的碱性由强到弱排列正确的是
 A. $A > C > B > D$ B. $A > B > C > D$
 C. $A > B > D > C$ D. $B > A > D > C$

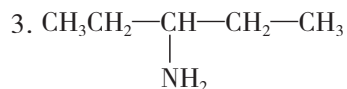
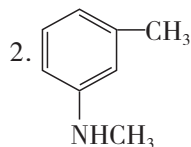
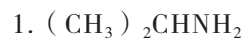
二、判断题

1. 硝基化合物容易被还原 ()
2. 硝基可使苯环的亲电取代反应活性增强 ()
3. 胺类物质在常温下都是液体 ()
4. 伯胺和仲胺都能形成分子间氢键 ()

5. N-甲基苯胺属于伯胺

()

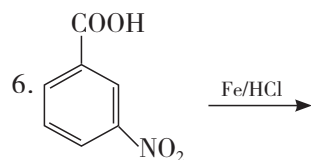
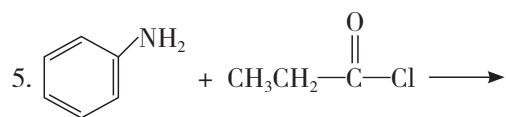
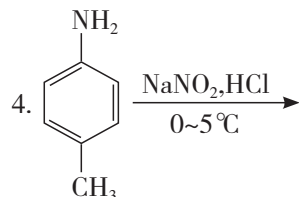
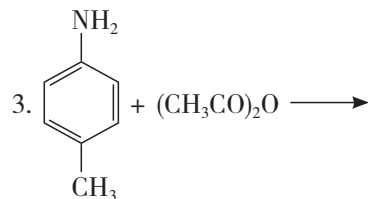
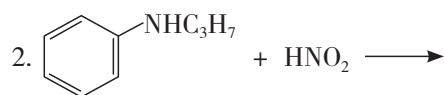
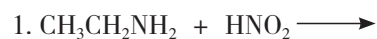
三、命名或写出下列化合物的结构简式



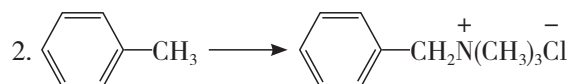
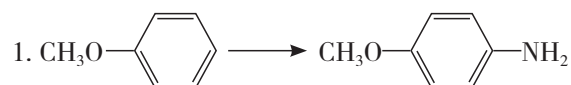
4. N-乙基苯胺

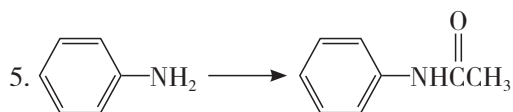
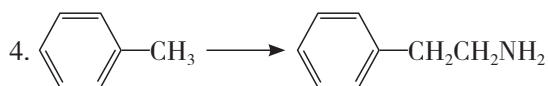
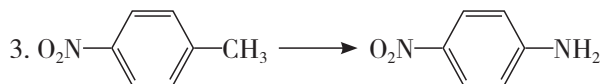
5. 2-硝基-5-氯苯胺

四、完成下列反应式



★ 五、完成下列转变





★ 六、推断题

化合物 A 的分子式为 $C_6H_{15}N$ ，能溶于稀盐酸。A 与亚硝酸在室温下作用放出氮气，并得到几种有机物，其中一种化合物 B 能进行碘仿反应。B 与浓硫酸共热得到化合物 C，其分子式为 C_6H_{12} 。C 能使酸性高锰酸钾溶液褪色，且反应后的产物是乙酸和 2-甲基丙酸。试推测 A 和 B 的结构。

(杨 梅)

十二、杂环化合物和生物碱

【学习要求】

1. **掌握** 杂环化合物的结构、分类和有特定名称的杂环命名。五元杂环化合物（呋喃、噻吩、吡咯）的结构及化学性质。六元杂环化合物（吡啶、喹啉、异喹啉）的结构、命名及化学性质。吲哚、嘌呤、嘧啶、吡嗪、哒嗪的命名，嘌呤的互变异构，吡喃酮的性质。

2. **熟悉** 咪唑、吡唑、噻唑的命名及化学反应。

3. **了解** 喹啉的 Skraup 合成法，杂环化合物的合成。

4. **重点与难点** 杂环化合物的分类和命名及化学性质。

【学习视角与要点】

本章主线：杂原子 - 杂环 - 五元杂环 - 六元杂环 - 稠杂环，杂环化合物的结构 - 分类 - 命名 - 性质 - 重要化合物。

1. 杂环化合物分类及命名。

2. 从单杂环结构特点比较其芳香性、溶解性、酸碱性及稳定性强弱，理解五元杂环亲电取代反应活性顺序。

3. 五元、六元杂环化合物的化学性质。

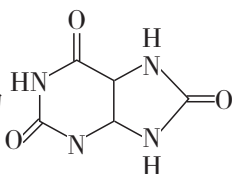
4. 重要的杂环化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. ①吡咯, ②吡啶, ③苯胺, ④苄胺, ⑤对甲苯胺, 以上五种化合物的碱性由强到弱顺序为

- A. ④②③⑤① B. ②④③①⑤
C. ④②⑤③① D. ⑤③②④①

2. 化合物  分子中含有的杂环结构是

- A. 喹啉 B. 嘧啶 C. 咪唑 D. 嘌呤

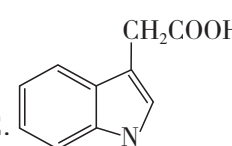
3. 下列各化合物中, 碱性最强的是: ①六氢吡啶, ②苯胺, ③吡咯, ④吡啶

- A. ① B. ② C. ③ D. ④

4. 下列各化合物中, 碱性最弱的是: ①甲胺, ②苯胺, ③吡咯, ④吡啶

- A. ① B. ② C. ③ D. ④

5. 下列哪一个是 β -吡啶甲酸的结构式

- A.  B. 
C.  D. 

6. 下列哪一个是糠醛的结构式

- A.  B. 
C.  D. 

7. 下列化合物中稳定性最小的是

- A. 呋喃 B. 吡啶 C. 噻吩 D. 吡咯

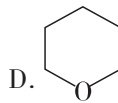
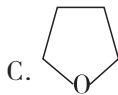
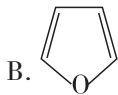
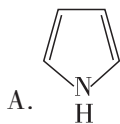
8. 下列化合物中, 亲电取代反应活性最小的是

- A. 呋喃 B. 吡啶 C. 噻吩 D. 吡咯

9. 以下化合物中, 碱性最弱的是

- A.  B. 
C.  D. 

*10. THF 的结构式是



*11. 吡啶分子中氮原子的未共用电子对类型是

A. s 电子

B. p 电子

C. sp 电子

D. sp² 电子

*12. 吡咯分子中 N 原子的轨道类型是

A. sp 杂化轨道

B. sp³ 杂化轨道

C. sp² 杂化轨道

D. sp³ 不等性杂化轨道

13. 下列化合物中, 不属于五元环的是

A. 呋喃

B. 吡啶

C. 噻吩

D. 吡咯

14. 下列化合物中, 不属于六元环的是

A. 苯

B. 吡喃

C. 吡啶

D. 噻吩

15. 下列化合物中, 属于稠杂环的是

A. 吡喃

B. 吡啶

C. 嘌呤

D. 噻吩

16. 下列化合物中, 不属于生物碱的是

A. 麻黄碱

B. 阿托品

C. 嘌呤

D. 吗啡

17. 下列物质中, 能使高锰酸钾溶液褪色的是

A. 苯

B. 吡啶

C. 吡咯

D. 3-甲基吡啶

18. 吡啶的硝化反应发生在

A. α - 位

B. β - 位

C. γ - 位

D. α - 位、γ - 位各一半

19. 吡咯磺化时, 用的磺化剂是

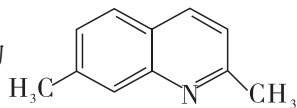
A. 发烟硫酸

B. 浓硫酸

C. 浓硝酸

D. 吡啶 / 三氧化硫

*20. 喹啉衍生物



的正确名称是

A. 2, 8- 二甲基喹啉

B. 1, 4- 二甲基喹啉

C. 2, 5- 二甲基喹啉

D. 2, 7- 二甲基喹啉

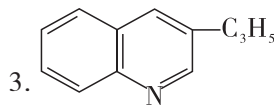
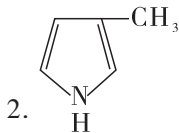
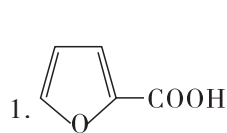
二、判断题

1. 除去苯中少量的噻吩可加入浓硫酸, 生成的 2-噻吩磺酸溶于浓硫酸, 分离除去酸层 ()

2. 吡咯是一个中性化合物 ()

3. 呋喃与噻吩结构相似，其性质也相似 ()
 4. 腺嘌呤属于杂环化合物 ()
 5. 磺胺嘧啶属于生物碱 ()

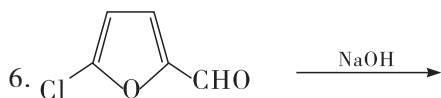
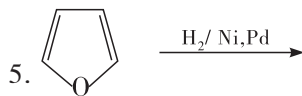
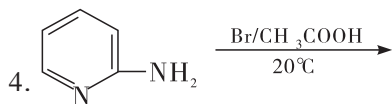
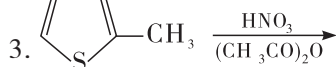
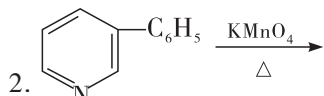
三、命名或写出下列化合物的结构



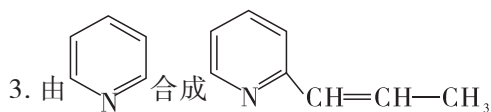
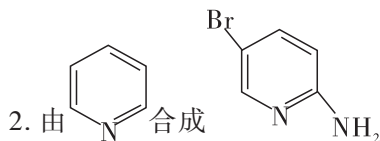
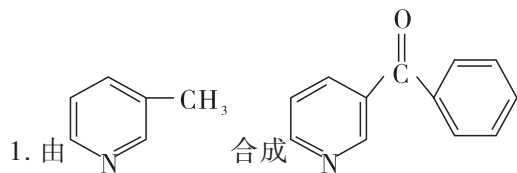
4. γ -吡啶甲酸

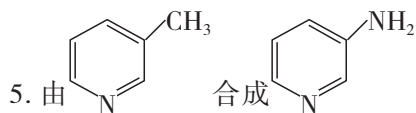
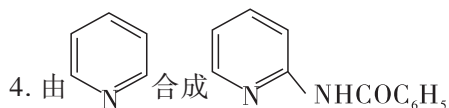
5. β -吡啶乙酸

★ 四、完成下列反应式



★ 五、合成下列化合物





★ 六、推断题

杂环化合物 $C_5H_4O_2$ 经氧化生成羧酸 $C_5H_4O_3$ 。把此羧酸的钠盐与碱石灰作用，转变为 C_4H_4O ，后者与金属钠不起作用，也不具有醛酮性质。原来的 $C_5H_4O_2$ 的结构是什么？

(杨 梅)

十三、糖 类

【学习要求】

1. 掌握 糖的定义及单糖的开链结构和环状结构，单糖和重要双糖的化学性质。
2. 熟悉 单糖的物理性质和重要双糖的结构。
3. 了解 多糖的结构和特性，重要的糖类在医药上的应用。
4. 重点和难点 单糖的结构、单糖和重要双糖的化学性质。

【学习视角与要点】

本章主线：糖类概念 - 分类 - 结构 - 性质 - 重要化合物。

1. 糖类是多羟基醛酮及其缩合物。
2. 单糖的结构有开链状和环状两种，单糖的主要化学性质有变旋光性、还原性、成脎反应、成苷反应、成酯反应及颜色反应。
3. 糖的结构中是否含有游离的半缩醛羟基决定其是否具有还原性，可利用托伦试剂、斐林试剂和班氏试剂来区分还原糖和非还原糖。
4. 双糖水解后产生 2 分子单糖。重要双糖中麦芽糖、纤维二糖、乳糖为还原糖，蔗糖为非还原糖。
5. 多糖是由多个单糖以苷键相连形成的高分子化合物。多糖无还原性，也无变旋光现象。常见的多糖淀粉、纤维素和糖原均由葡萄糖通过苷键连接而成。这些苷键主要有 $\alpha-1, 4$ 苷键、 $\alpha-1, 6$ 苷键、 $\beta-1, 4$ 苷键。

【练习题】

一、选择题

1. 下列物质属还原糖的是

- A. 糖原 B. 淀粉 C. 蔗糖 D. 乳糖

2. 下列糖中, 哪一个是非还原糖
A. 蔗糖 B. 麦芽糖 C. 半乳糖 D. 脱氧核糖
3. 对于葡萄糖和果糖的叙述, 错误的是
A. 都是低聚糖 B. 分子式都是 $C_6H_{12}O_6$
C. 都有还原性 D. 都有变旋光现象
4. 下列化合物属于单糖的是
A. 麦芽糖 B. 纤维素 C. 糖原 D. 甘露糖
5. 下列各组糖能生成相同糖脎的是
A. D- 葡萄糖和 D- 半乳糖 B. 麦芽糖和乳糖
C. D- 葡萄糖和 D- 果糖 D. D- 核糖和 D- 脱氧核糖
6. 区别葡萄糖、蔗糖可用哪种试剂
A. 石蕊 B. 酚酞 C. 三氯化铁 D. 班氏试剂
7. 下列糖类物质中, 遇碘显蓝色的是
A. 淀粉 B. 纤维素 C. 麦芽糖 D. 蔗糖
8. 蔗糖水解的最终产物是
A. 葡萄糖 B. 果糖 C. 麦芽糖 D. 葡萄糖和果糖
9. 临床上常用哪种试剂检验糖尿病患者尿液中的葡萄糖
A. 溴水 B. 托伦试剂 C. 班氏试剂 D. 高锰酸钾
10. 不起银镜反应的糖类是
A. 葡萄糖 B. 乳糖 C. 麦芽糖 D. 蔗糖
11. 不与斐林试剂作用的糖类是
A. 核糖 B. 蔗糖 C. 麦芽糖 D. 山梨糖
12. 不与班氏试剂反应的糖类是
A. 半乳糖 B. 乳糖 C. 淀粉 D. 果糖
13. 乳糖的在稀酸和酶作用下水解的产物是
A. 葡萄糖 B. 半乳糖
C. 果糖和半乳糖 D. 葡萄糖和半乳糖
14. 没有变旋现象的糖类是
A. 半乳糖 B. 乳糖 C. 核糖 D. 蔗糖
15. 血糖通常是指血液中的
A. 葡萄糖 B. 半乳糖 C. 果糖 D. 糖原
16. 下列哪种试剂能鉴别淀粉和蔗糖
A. 石蕊 B. 稀盐酸 C. 碘单质 D. 班氏试剂

17. 下列哪种试剂能鉴别葡萄糖和果糖

A. 塞利凡诺夫试剂

B. 斐林试剂

C. 托伦试剂

D. 班氏试剂

18. 与苯胺、苯酚、烯烃、葡萄糖都能反应，并有明显现象的试剂是

A. Fehling 试剂

B. $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

C. FeCl_3

D. Schiff 试剂

19. 能使溴水褪色的化合物是

A. 葡萄糖

B. 蔗糖

C. 淀粉

D. 果糖

20. 下列糖中存在苷羟基的是

A. β -D-吡喃葡萄糖

B. α -D-吡喃葡萄糖-1-磷酸酯

C. β -D-吡喃葡萄糖甲苷

D. 蔗糖

二、判断题

1. 蔗糖为非还原糖，但有变旋光现象

()

2. 果糖中只有酮基，没有醛基，所以是非还原糖

()

3. 双糖都为非还原糖

()

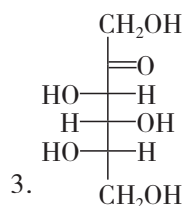
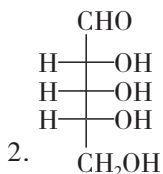
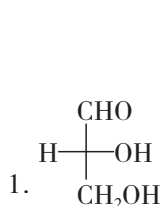
4. 单糖都具有旋光性

()

5. 溴水可用于区别酮糖和醛糖

()

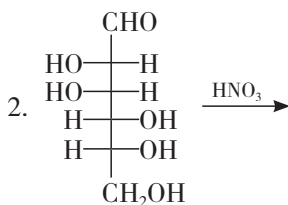
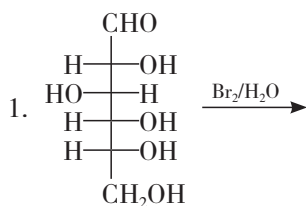
三、命名或写出下列化合物的结构式

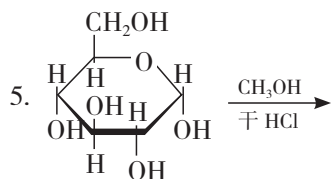
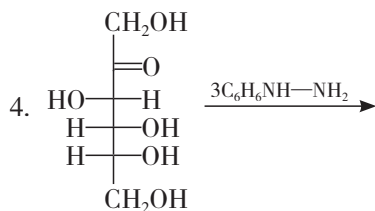
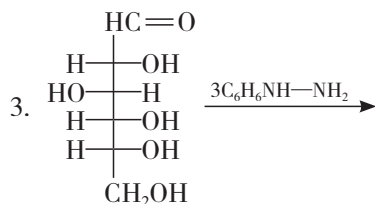


4. D-葡萄糖

5. D-果糖

四、写出下列反应的主要产物





五、简答题

1. 当 D-甘露糖在碱性条件下较长时间反应时,产生了 D-葡萄糖、D-果糖,说明其原因。
2. D-葡萄糖被托伦试剂氧化,除了生成葡萄糖酸外,还有哪些氧化产物?
- *3. 写出用稀碱处理 D-半乳糖可得到的单糖的费歇尔投影式,这几种单糖能用成脎反应来区分吗?为什么?

六、推断题

1. 有 3 种糖与过量苯肼反应后,得到了相同的糖脎,其中一种单糖的链状费歇尔投影



- *2. 某糖 A, 没有还原性, 但水解后能生成转化糖, 水解产物是 B 和 C, B 和 C 均为六碳糖, 都能发生银镜反应, 只有 B 能和溴水反应, 写出 A、B、C 结构的环状哈沃斯式。
- *3. 某己醛糖 A 氧化得到具有旋光性的糖二酸 B。将 A 降解为戊醛糖, 然后再氧化可得无旋光性的糖二酸 C。与 A 能生成相同糖脎的另一己醛糖 D 氧化后得无旋光性的糖二酸 E, 试推断 A、B、C、D、E 的结构。

(杨联敏)

十四、氨基酸、多肽和蛋白质

【学习要求】

1. **掌握** 氨基酸的结构、分类和特性， α -氨基酸的制法。
2. **熟悉** 肽链的结构、肽链的合成及分析，蛋白质的性质。
3. **重点与难点** 氨基酸的结构和分类和肽链的结构和分类。

【学习视角与要点】

本章主线：氨基酸的结构 - 分类 - 性质 - 制法延伸至肽链的结构 - 分析进而分析蛋白质的结构 - 性质。

1. 氨基酸的结构、分类和特性。
2. 多肽上不同的氨基酸排列对于结构的影响。
3. 氨基酸的特征化学反应。
4. 氨基酸、多肽和蛋白质在医药上的应用。

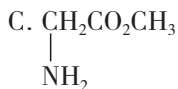
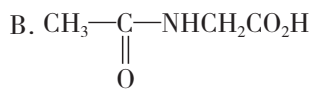
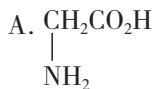
【练习题】

一、选择题

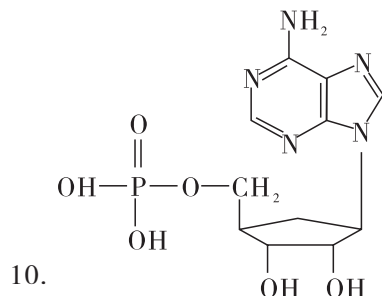
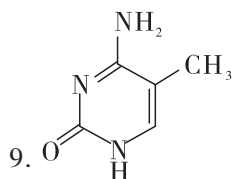
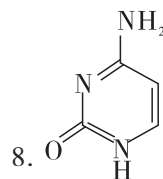
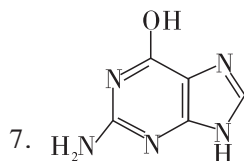
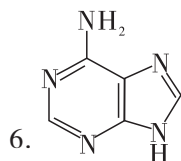
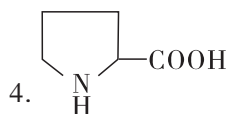
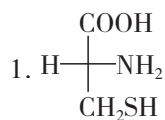
1. 氨基酸在等电点时表现为
 - A. 溶解度最大
 - B. 溶解度最小
 - C. 化学惰性
 - D. 向阴极移动
2. 构成蛋白质的氨基酸序列不同，所引起的结构变化属于（ ）结构的不同
 - A. 一级
 - B. 二级
 - C. 三级
 - D. 四级
3. 下列与水合茚三酮能显色的为
 - A. 葡萄糖
 - B. 氨基酸
 - C. 核糖核酸
 - D. 甾体化合物
4. 氨基酸在 pH 值为其等电点的水溶液中溶解度
 - A. 最大
 - B. 最小
 - C. 不大也不小
 - D. 不能说明什么
5. 某氨基酸的纯水溶液 pH=6，则此氨基酸的等电点（ ）6
 - A. 大于
 - B. 小于
 - C. 等于
 - D. 不确定
6. 蛋白质是（ ）物质
 - A. 酸性
 - B. 碱性
 - C. 两性
 - D. 中性
7. 蛋白质中的肽键是指
 - A. 酯键
 - B. 酰胺键
 - C. 氢键
 - D. 离子键

8. 色氨酸的等电点为 5.89, 当其溶液的 $\text{pH}=9$ 时, 它
 - A. 以负离子形式存在, 在电场中向正极移动
 - B. 以正离子形式存在, 在电场中向阳极移动
 - C. 以负离子形式存在, 在电场中向阴极移动
 - D. 以正离子形式存在, 在电场中向负极移动
9. 鱼精蛋白的等电点为 12.0~12.4, 当其溶液的 $\text{pH}=12.2$ 时, 它们以 () 形式存在
 - A. 中性分子
 - B. 两性离子
 - C. 正离子
 - D. 负离子
10. 使蛋白质从水溶液中析出而又不变质的方法是
 - A. 渗析
 - B. 加饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液
 - C. 加浓 HNO_3
 - D. 加 AgNO_3
11. 下列化合物中既可以和盐酸又可以和氢氧化钠发生反应的是
 - A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
 - B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
 - C. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
 - D. 浓 HNO_3
12. 生鸡蛋煮熟是蛋白质的
 - A. 水解
 - B. 氧化
 - C. 变性
 - D. 盐析
13. 不含有手性碳原子的氨基酸是
 - A. 丙氨酸
 - B. 丝氨酸
 - C. 甘氨酸
 - D. 亮氨酸
14. 能与水和茚三酮呈蓝紫色反应的是
 - A. 丙酮酸
 - B. 丙醛酸
 - C. 脯氨酸
 - D. 以上都不能
15. 羧肽酶法是用来
 - A. 鉴别氨基酸
 - B. 鉴定蛋白质
 - C. N-末端氨基酸
 - D. C-末端氨基酸
16. 盐析蛋白时最常用的盐析剂是
 - A. NaCl
 - B. Na_2SO_4
 - C. NH_4Cl
 - D. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
17. 可作为蛋白质沉淀剂的是
 - A. 苯
 - B. 氯仿
 - C. 酒精
 - D. 氨水
18. 能发生双缩脲反应的化合物是
 - A. 甘丙二肽
 - B. 草酰胺
 - C. 牛黄胆酸
 - D. 甘氨酸
19. 有一个三肽, 它的实验式是 $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_7\text{O}_{16}$, 其中氨基酸的可能排列方式有
 - A. 5 种
 - B. 3 种
 - C. 2 种
 - D. 6 种

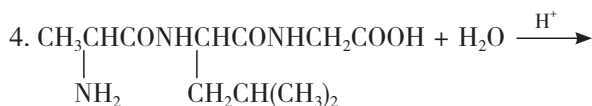
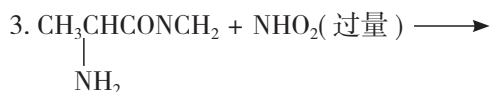
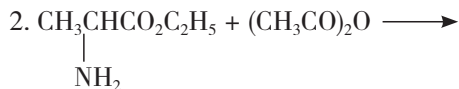
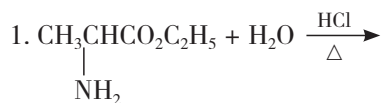
20. 下列含氮化合物中, 熔点最高的是

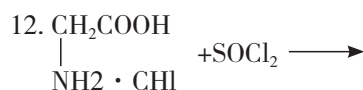
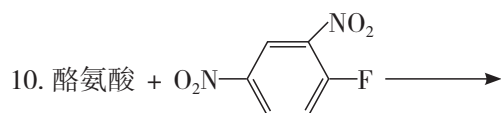
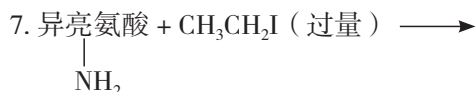
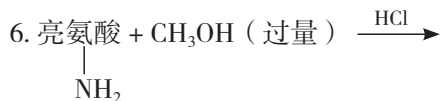
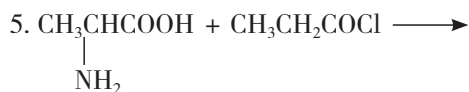


二、给下列结构命名



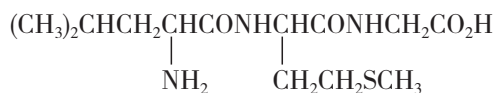
三、完成下列反应式





四、问答题

1. 下面的化合物是二肽、三肽还是四肽？指出其中的肽键、N-端及C-端氨基酸，此肽可被认为是酸性的、碱性的还是中性的？



2. 某多肽以酸水解后，再以碱中和水解液时，有氮气放出。由此可以得出有关此多肽结构的什么信息？
3. 某三肽完全水解后，得到甘氨酸及丙氨酸。若将此三肽与亚硝酸作用后再水解，则得乳酸、丙氨酸及甘氨酸。写出此三肽的可能结构式。

(吕保樱)

十五、萜类和甾族化合物

【学习要求】

1. **掌握** 萜类化合物的结构、特征和生物合成，重要的萜类化合物。甾族化合物的结构、分类。

2. **了解** 甾族化合物的生理应用。

3. **重点与难点** 萜类化合物的结构和生物合成和甾族化合物的结构和分类。

【学习视角与要点】

本章主线：萜类化合物的结构－生物合成的方法延伸至甾族化合物的结构－分类－生理应用。

1. 萜类化合物的结构和特性。
2. 萜类化合物的生物合成。
3. 甾族化合物的结构、分类及其在激素类药物上的应用。
4. 萜类化合物和甾族化合物在医药上的应用。

【练习题】

一、选择题

1. 下列化合物属于甾族化合物的是
 - A. 咖啡因
 - B. 胆汁酸
 - C. 柠檬醛
 - D. 脑磷脂甲醇
2. 分离单萜类的醛与酮最好的方法是
 - A. Girard 试剂法
 - B. 3, 5- 二硝基苯肼法
 - C. 亚硫酸氢钠法
 - D. 分馏法
3. 环烯醚萜类多以哪种形式存在
 - A. 酯
 - B. 游离
 - C. 苷
 - D. 萜源功能基
4. 环烯醚萜苷具有下列何种性质
 - A. 挥发性
 - B. 脂溶性
 - C. 对酸不稳定
 - D. 甜味
5. 环烯醚萜类化合物多数以苷的形式存在于植物体中，其原因是
 - A. 结构中具有半缩醛羟基
 - B. 结构中具有环状半缩醛羟基
 - C. 结构中具有缩醛羟基
 - D. 结构中具有环状缩醛羟基
6. 非苷类萜室温下析出结晶由易至难的顺序为
 - A. 单萜 > 倍半萜 > 二萜 > 二倍半萜
 - B. 倍半萜 > 单萜 > 二萜 > 二倍半萜
 - C. 二萜 > 倍半萜 > 单萜 > 二倍半萜
 - D. 二倍半萜 > 二萜 > 倍半萜 > 单萜

7. 下列关于萜类化合物挥发性叙述错误的是
- 所有非苷类单萜及倍半萜具挥发性
 - 所有单萜苷及倍半萜苷不具挥发性
 - 所有非苷类二萜不具挥发性
 - 所有二萜苷不具挥发性
8. 非苷萜、萜内酯及萜苷均可溶的溶剂是
- 苯
 - 乙醇
 - 氯仿
 - 水
9. 需经适当加热, 方可溶于氢氧化钠水溶液的萜具有的基团或结构是
- 内酯
 - 醇羟基
 - 羧基
 - 糖基
10. 萜类化合物在提取分离及贮存时, 若与光、热、酸及碱长时间接触, 常会产生结构变化, 这是因为其
- 连醇羟基
 - 连醛基
 - 具酮基
 - 具芳香性
11. 萜类化合物以非色谱法分离时, 其结构中难被利用的基团是
- 羧基
 - 酯键
 - 酚羟基
 - 双键

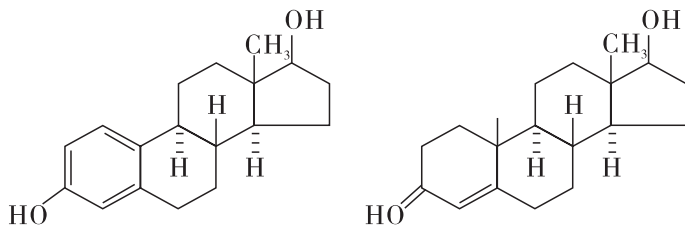
二、合成题

试用常见、易得化学试剂合成下列化合物:

- 异戊二烯
- 薄荷醇
- 葑

三、推断与问答题

- 某单萜 A, 分子式为 $C_{10}H_{18}$, 催化氢化后得分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的化合物。用高锰酸钾氧化 A, 得到 $CH_3COCH_2CH_2COOH$, CH_3COOH 及 CH_3COCH_3 , 推测 A 的结构。
- 如何分离雌二醇及睾丸酮的混合物?



- β -蛇床烯的分子式为 $C_{15}H_{24}$, 脱氢得 1-甲基-7-异丙基萘。臭氧化得两分子甲醛和 $C_{13}H_{20}O_2$ 。 $C_{13}H_{20}O_2$ 与碘和氢氧化钠液反应时生成碘仿和羧酸 $C_{12}H_{18}O$ 。指出 β -蛇床烯的结构式。

4. 在薄荷油中除薄荷脑外，还含有它的氧化产物薄荷酮 $C_{10}H_{18}O$ 。薄荷酮的结构最初是用下列合成方法来确定的：

β -甲基庚二酸二乙酯加乙醇钠，然后加 H_2O 得到 B，分子式为 $C_{10}H_{16}O_3$ 。B 加乙醇钠，然后加异丙基碘得 C，分子式为 $C_{13}H_{22}O_3$ 。C 加 OH^- ，加热；然后加 H^+ ，再加热得薄荷酮。

(1) 写出上列合成法的反应式。

(2) 根据异戊二烯规则，哪一个结构式更与薄荷油中的薄荷酮符合？

5. 溴对胆甾醇的反式加成能所生成的两种非对映体产物是什么？事实上其中一种占很大优势（85%）。试说明之。

（吕保樱）

参考答案

一、绪论

一、选择题

1.C 2.C 3.D 4.A 5.B 6.D 7.A 8.A 9.C 10.D 11.A 12.D 13.B 14.D
15.B 16.B 17.C 18.D 19.B 20.D

二、判断题

1.√ 2.√ 3.× 4.× 5.×

三、推断题

1.解：设有有机物的分子式为 $(CH)_n$ ，所以 $n=78/(12+1)=6$ ，
所以得有机物分子式为 C_6H_6

2.解： $80 \times 0.45=36$ $36/12=3$ 所以 3 个 C

$80 \times 0.075=6$ $6/1=6$ 所以 6 个 H

$80 \times 0.475=38$ $38/19=2$ 所以 2 个 F

故分子式为 $C_3H_6F_2$

二、烷烃和环烷烃

一、选择题

1.D 2.C 3.D 4.A 5.A 6.C 7.D 8.C 9.D 10.D 11.D 12.A 13.A 14.B
15.A 16.B 17.D 18.D 19.A 20.D 21.D 22.C

二、判断题

1.√ 2.√ 3.× 4.√ 5.×

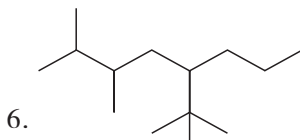
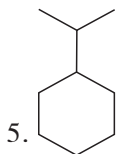
三、命名下列化合物或写出结构简式

1. 3-甲基-3,6-二乙基辛烷

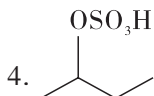
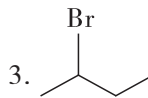
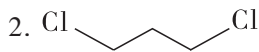
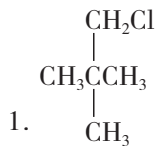
2. 2-甲基-3-乙基己烷

3. 3,7,7-三甲基二环【4.1.0】庚烷

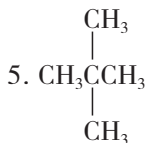
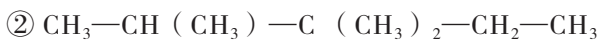
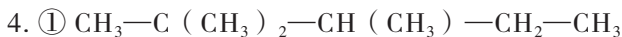
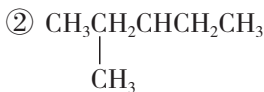
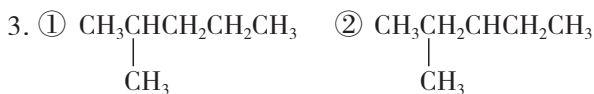
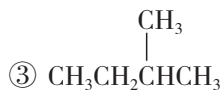
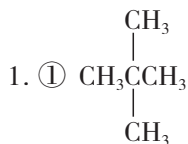
4. 3,4-二甲基庚烷



四、完成下列反应式



五、推断题



三、不饱和烃

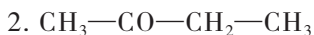
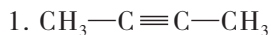
一、选择题

1.B 2.B 3.A 4.C 5.D 6.C 7.B 8.A 9.B 10.B 11.C 12.A 13.A 14.D
15.C 16.D 17.D 18.A 19.D 20.B 21.D 22.B 23.C 24.D 25.A 26.C

二、判断题

1. × 2. √ 3. × 4. √ 5. ×

三、命名或写出下列化合物的结构简式

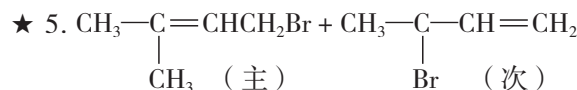
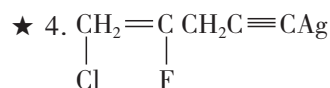
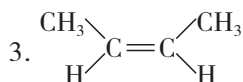
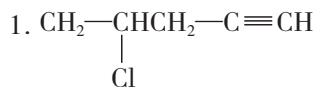


3. 2-甲基-3-乙基戊烷

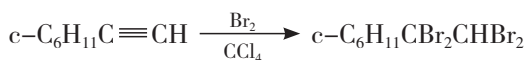
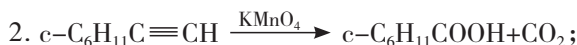
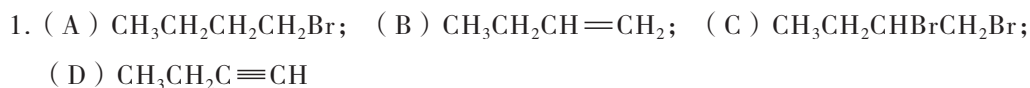
4. 4-乙基-4-庚烯-2-炔

*5. (E)-2-甲基-3-辛烯-5-炔

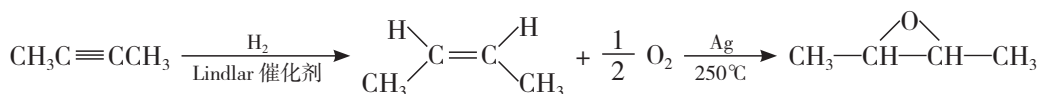
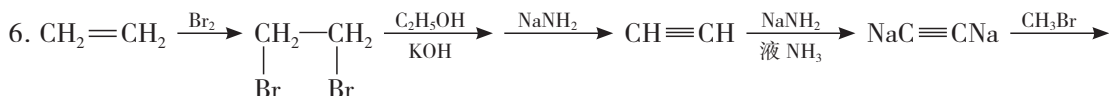
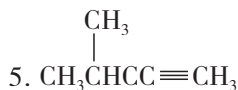
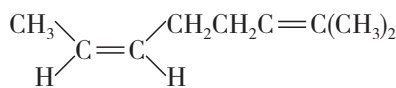
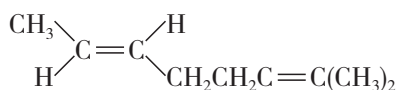
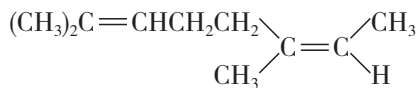
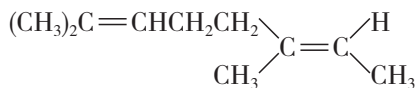
四、完成下列反应式

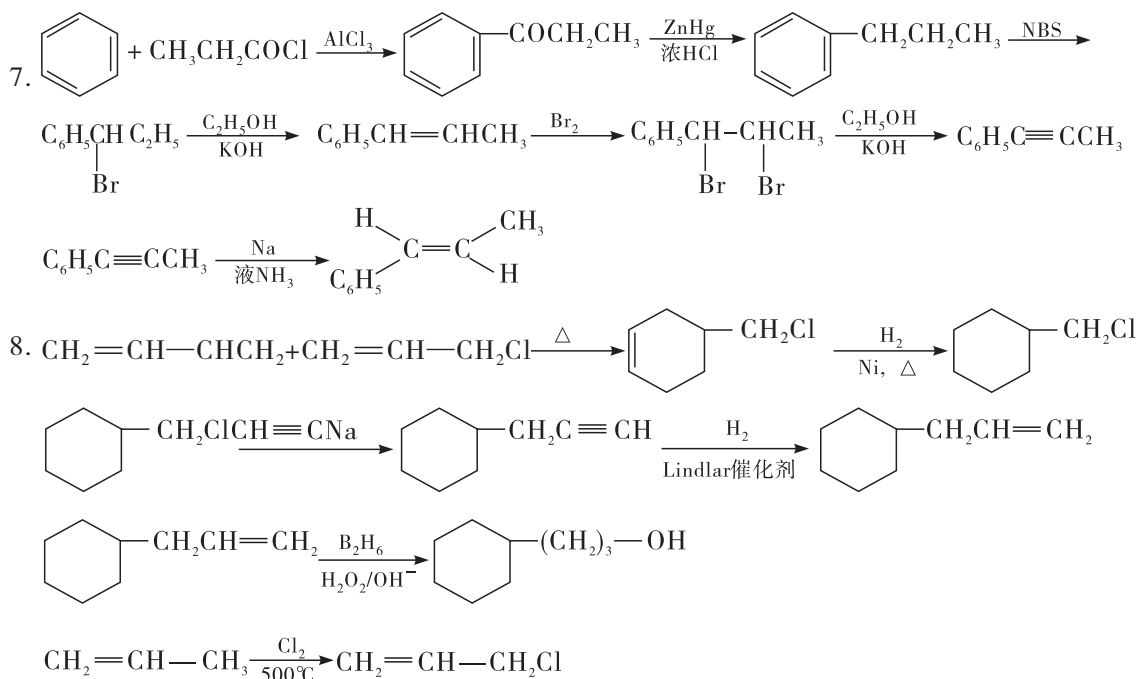


* 五、推断与合成题



3. A 可能的结构式为:





四、立体化学基础

一、选择题

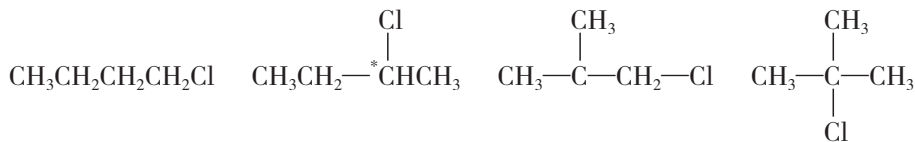
1.D 2.D 3.C 4.C 5.B 6.B 7.A 8.C 9.B 10.B

二、判断题

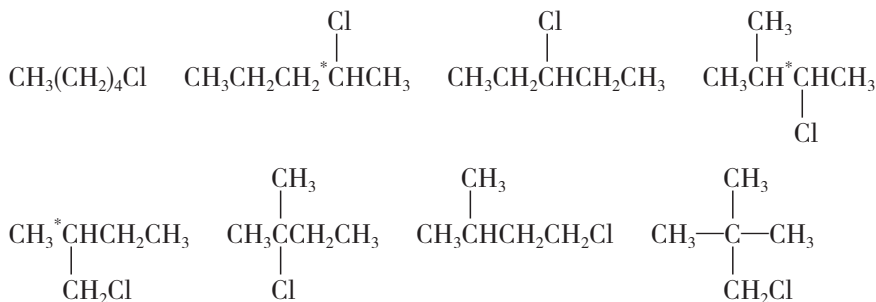
1. × 2. × 3. × 4. √ 5. √ 6. √

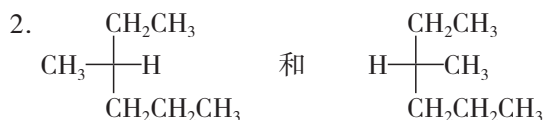
三、问答题

1. 氯丁烷有四种构造异构体，其中 2-氯丁烷中有手性碳：



氯戊烷有八种构造异构体，其中 2-氯戊烷 (C2*)，2-甲基-1-氯丁烷 (C2*)，2-甲基-3-氯丁烷 (C3*) 有手性碳原子：





3. (1)、(2)、(3)、(5)、(6) 相同; (4) 大小相同, 方向相反; (7) 构型互为对映异构体。

4. (1)、(3)、(4) 和题中所给的乳酸相同, 均为 R-型; (2) 为 S-型。

5. (1) Yes, (2) No, (3) No, (4) Yes, (5) No, (6) No, 四种立体异构体等量混合物无旋光性。

四、计算题

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{C \cdot L} = \frac{+2.3^\circ}{\frac{10\text{g}}{100\text{ml}} \cdot 1\text{dm}} = +23.0^\circ$$

五、芳香烃

一、选择题

1.D 2.A 3.D 4.A 5.D 6.B 7.B 8.A 9.B 10.B 11.D 12.A 13.B 14.C
15.B 16.B 17.A 18.D 19.B 20.C

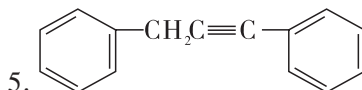
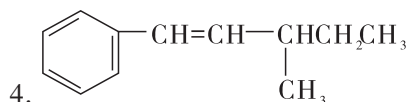
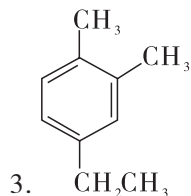
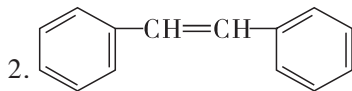
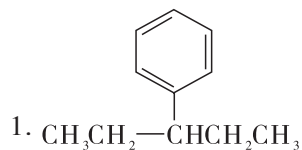
二、判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \checkmark 4. \times 5. \times 6. \checkmark

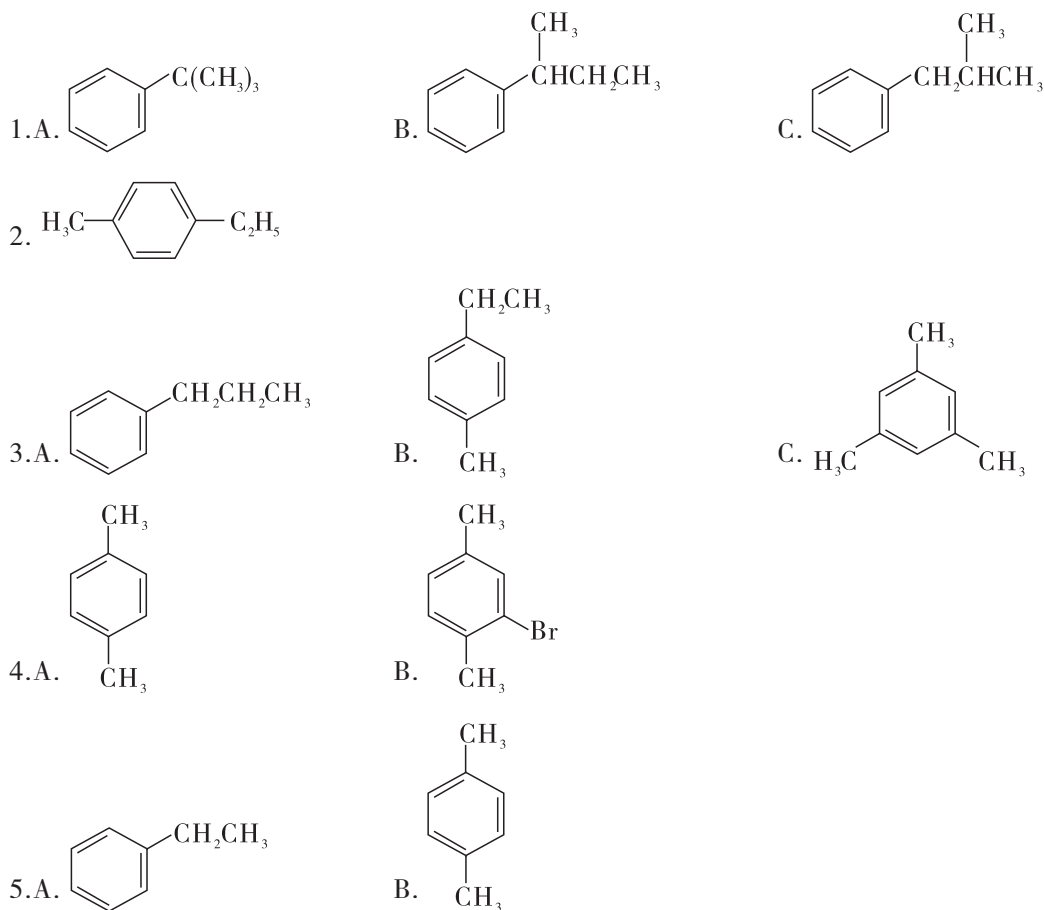
三、命名下列化合物

1. 4-硝基-3-溴甲苯 2. 环己基苯 3. 4-硝基-2,6-二氯甲苯
4. 4-甲基-2-硝基苯磺酸 5. 1,4-二苯基-2-丁炔

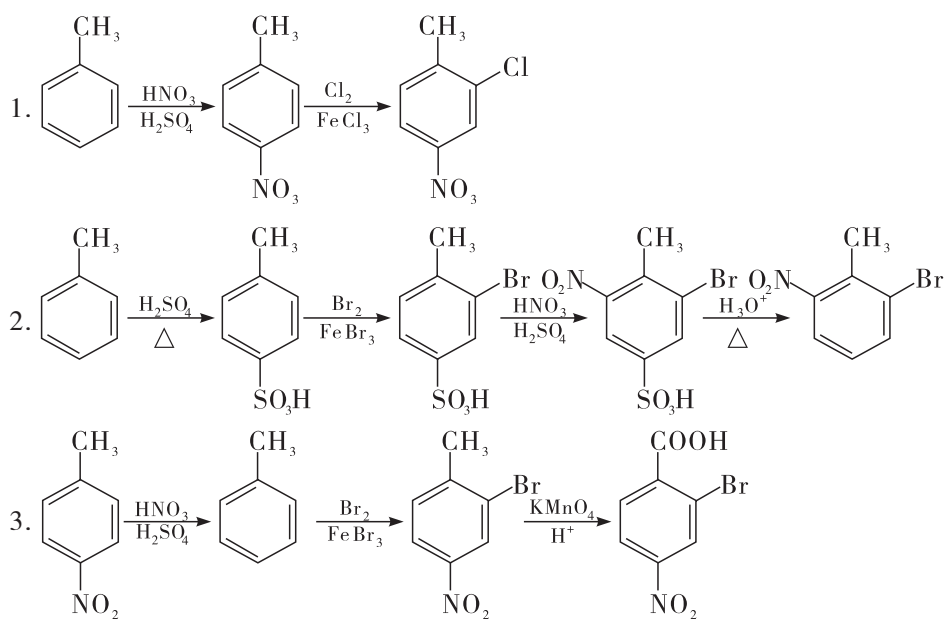
四、写出下列化合物的结构式

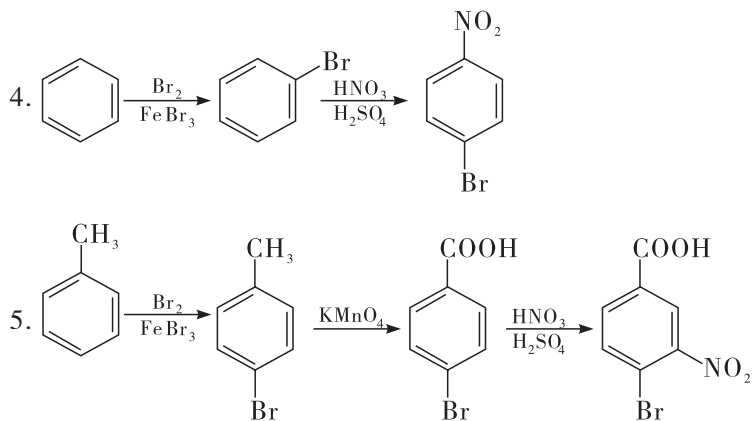


五、推断题

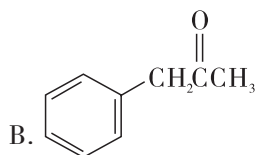
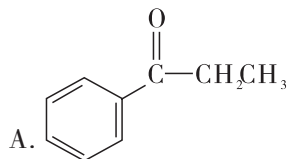


六、合成题





七、有机物光谱图分析题



六、卤代烃

一、选择题

- 1.B 2.D 3.D 4.D 5.D 6.B 7.C 8.C 9.B 10.B 11.C 12.C 13.A 14.C
15.A 16.B 17.D 18.B 19.C 20.C 21.C 22.D 23.C 24.C 25.D 26.D

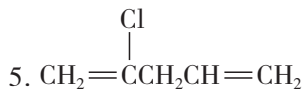
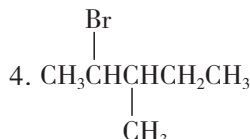
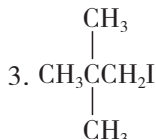
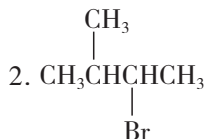
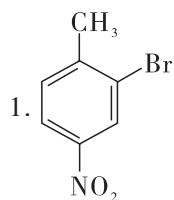
二、判断题

1. × 2. √ 3. √ 4. × 5. √

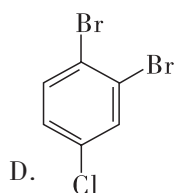
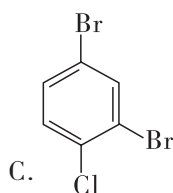
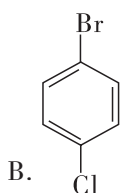
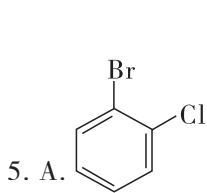
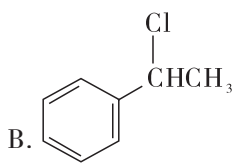
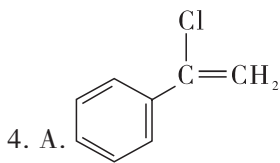
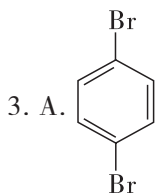
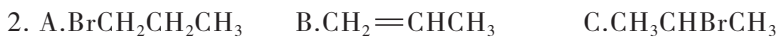
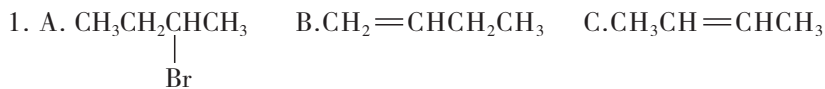
三、命名下列化合物

1. 1, 1-二氯环己烷
2. 3-氯-1-丙烯
3. 4-甲基-5-氯-2-戊炔
4. 2-甲基-3-苯基-1-溴-1-丁烯
5. 4-苯基-2-溴-1, 3-丁二烯

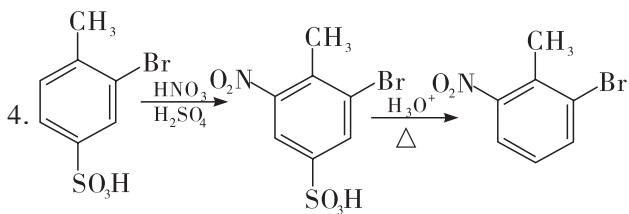
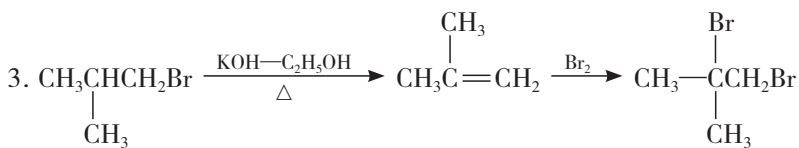
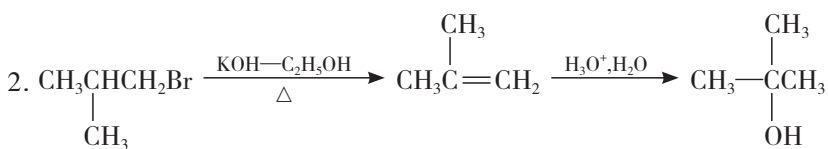
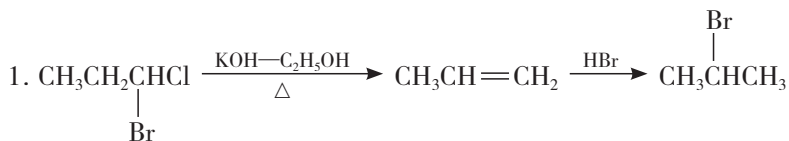
四、写出下列化合物的结构式

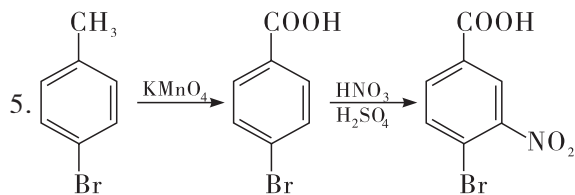


五、推断题



六、合成题





七、有机物光谱图分析题

此化合物的结构式 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。峰面积比为 2:1。

七、醇、酚、醚

一、选择题

- 1.A 2.D 3.A 4.C 5.D 6.A 7.B 8.A 9.C 10.C 11.A 12.D 13.D 14.D
15.D 16.D 17.B 18.D 19.B 20.C 21.D 22.D 23.C 24.D 25.A 26.A
27.B 28.D 29.C 30.B 31.D 32.A 33.A 34.C 35.B 36.D 37.A 38.B
39.B

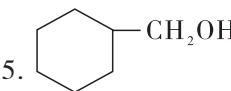
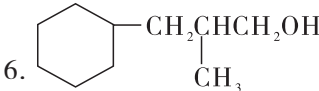
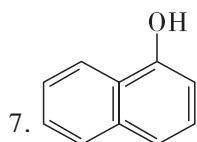
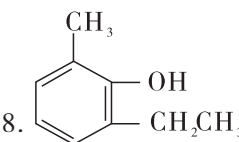
二、判断题

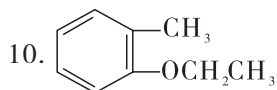
1. × 2. × 3. × 4. √ 5. ×

三、命名下列化合物

1. (3Z) -3- 戊烯醇 2. 2- 溴丙醇 3. 2, 5- 庚二醇
4. 4- 苯基 -2- 戊醇 5. (1R, 2R) -2- 甲基环己醇
6. 乙二醇二甲醚 7. (S) - 环氧丙烷 8. 间甲基苯酚
9. 1- 苯基乙醇 10. 4- 硝基 -1- 萘酚

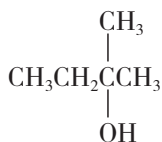
四、写出下列化合物的结构式

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
4. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 5.  6. 
7.  8.  9. $\text{CH}_3\text{—S—CH}(\text{CH}_3)_2$

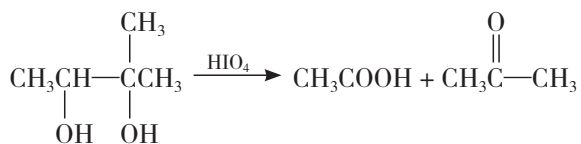
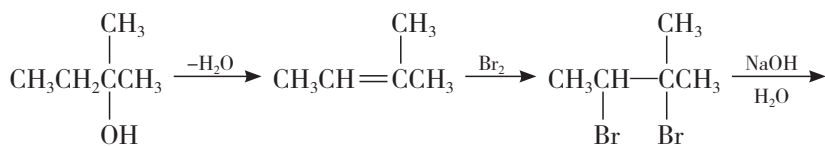


五、推断题

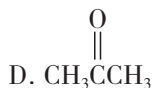
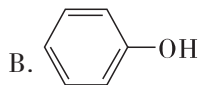
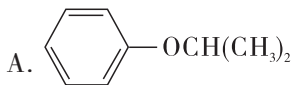
1. A 的结构式为:



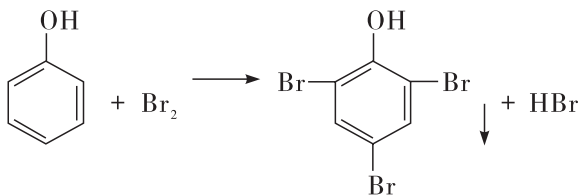
有关反应如下:



2. A、B、C、D 的结构简式为



相关反应式如下:



六、有机物光谱图分析题

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的不饱和度为 1, 而 IR 光谱又表明该化合物不含 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$, 所以该化合物分子中有一个环。其结构为

八、醛和酮

一、选择题

- 1.A 2.D 3.B 4.B 5.A 6.C 7.A 8.A 9.B 10.D 11.A 12.A 13.C 14.B
15.A 16.D 17.A 18.D 19.B 20.A 21.D 22.B 23.C 24.B 25.D 26.B
27.C 28.B 29.C 30.C 31.B 32.A 33.D 34.D 35.B 36.A 37.D 38.A
39.D

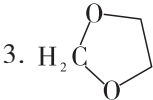
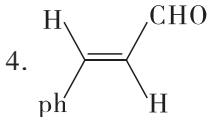
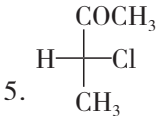
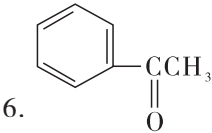
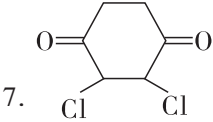
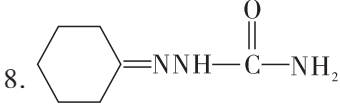
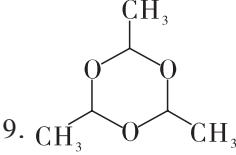
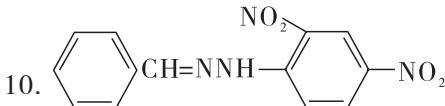
二、判断题

1. √ 2. √ 3. √ 4. √ 5. ×

三、命名下列化合物

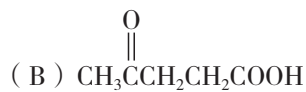
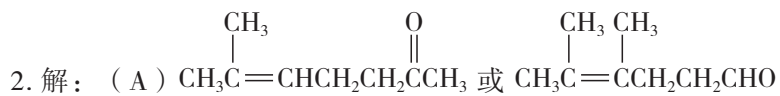
- | | |
|--------------------|----------------------|
| 1. 2-甲基-3-戊酮 | 2. 3, 5-二甲基庚醛 |
| 3. (E)-4-乙烯醛 | 4. (R)-3-甲基-2-戊酮 |
| 5. 2-氯丁醛 (α-氯丁醛) | 6. 3, 5-二甲基环己酮 |
| 7. 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 | 8. 二苯基乙二酮 |
| 9. 1, 2-二苯基-2-羟基乙酮 | 10. 二环[2, 2, 2]-2-辛酮 |
| 11. 螺[4, 5]-8-癸酮 | 12. 苯甲醛苯腙 |
| 13. 环己酮肟 | 14. 4-溴-1, 2-苯醌 |
| 15. 2-甲基-1, 4-苯醌 | |

四、写出下列化合物的结构式

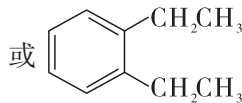
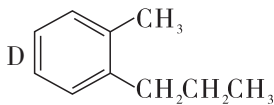
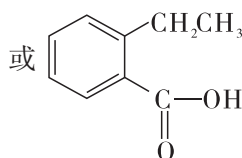
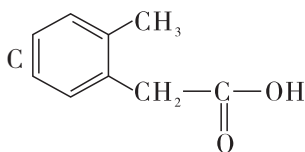
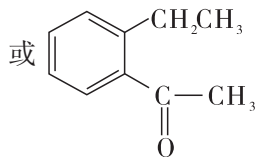
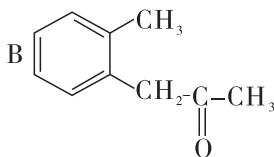
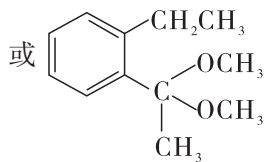
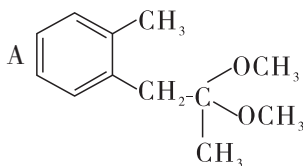
- | | | | |
|---|--|--|--|
| 1. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ | 2. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ | 3.  | 4.  |
| 5.  | 6.  | 7.  | |
| 8.  | 9.  | | |
| 10.  | | | |

五、推断题

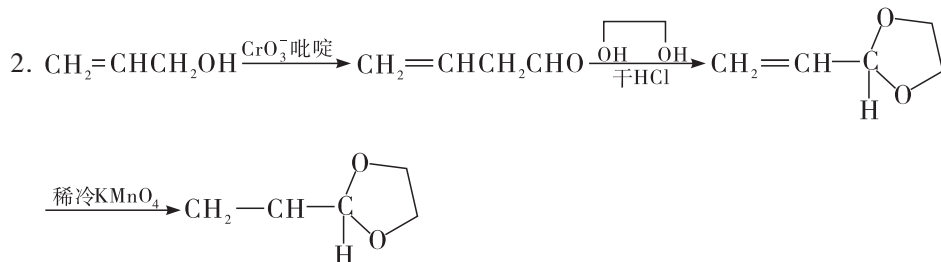
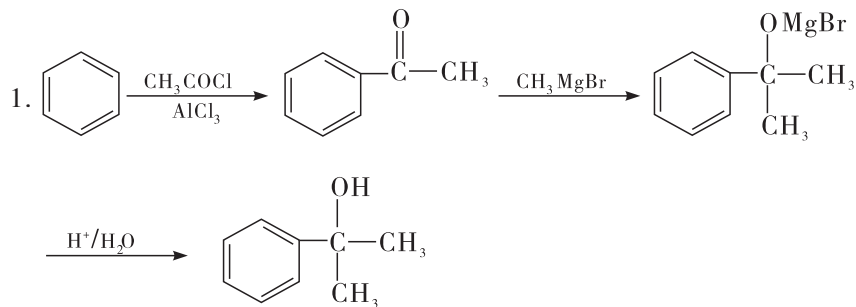
1. 解: 该化合物的构造式为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$

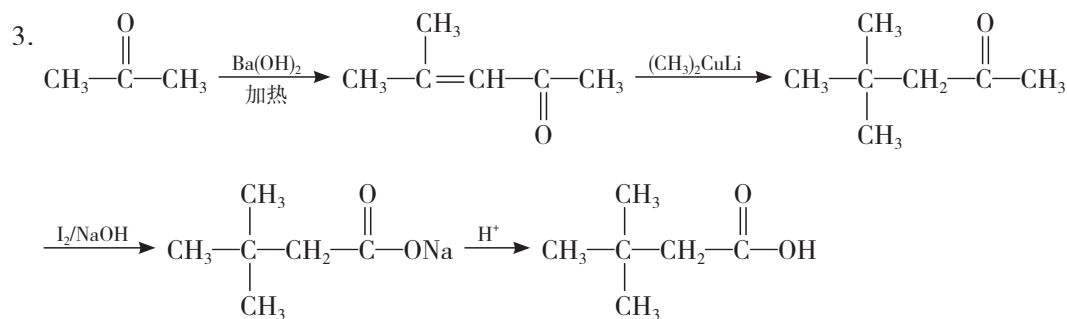


3. 解:

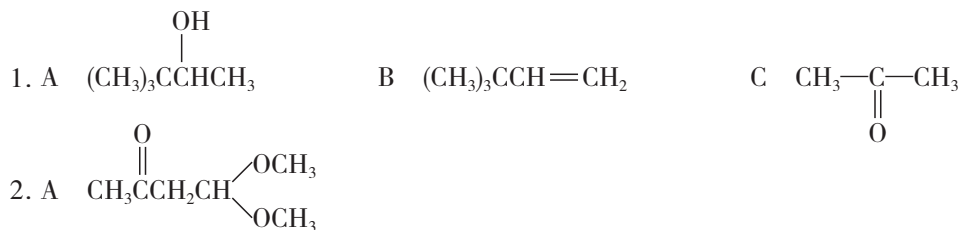


六、合成题





七、有机物光谱图分析题



3. 解：化合物 A：

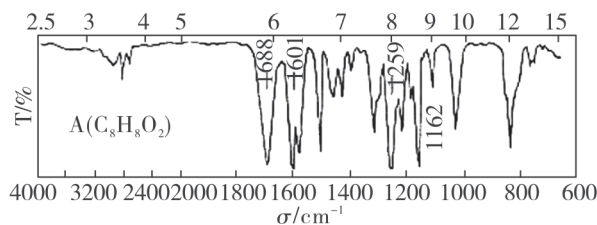


图 4-33 化合物 A 的 IR 谱图

吸收峰位置 (cm^{-1})	峰的归属	吸收峰位置 (cm^{-1})	峰的归属
1688	$\text{VC}=\text{O}$ (共轭)	1162	
1601、~1580、~1500	苯环呼吸振动	~820	苯环上对二取代
1259	$\text{VC}-\text{O}$ (芳香醚)		

化合物 B：

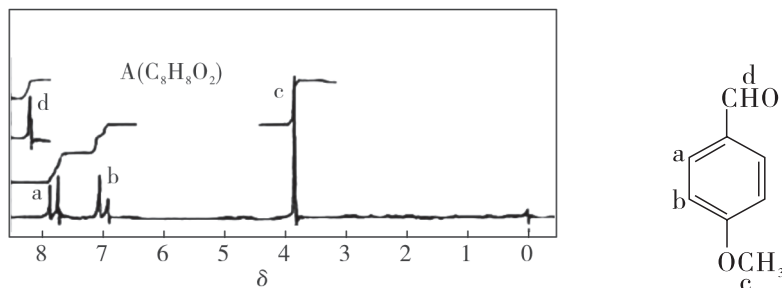


图 4-34 化合物 A 的 ^1H NMR 谱图

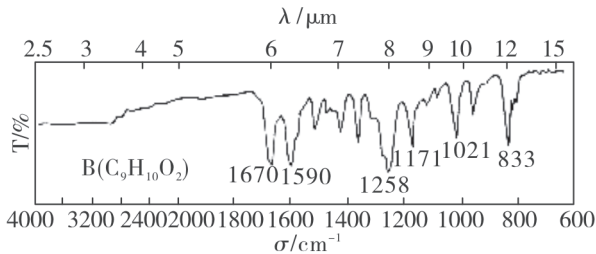


图 4-35 化合物 B 的 IR 谱图

吸收峰位置 (cm ⁻¹)	峰的归属	吸收峰位置 (cm ⁻¹)	峰的归属
1670	ν C=O (共轭)	1171	
1590	苯环呼吸振动	1021	ν Ar-O-C (芳香醚, 脂肪部分)
1258	ν Ar-O-C (芳香醚, 芳香部分)	833	苯环上对二取代

化合物 C:

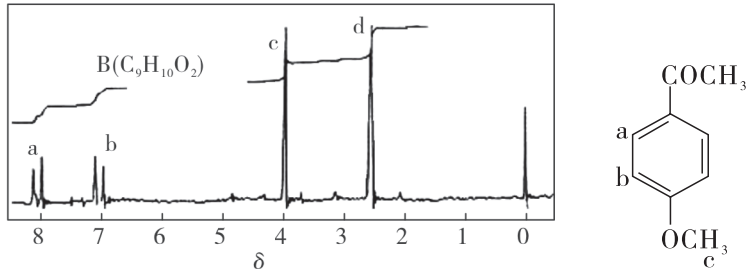


图 4-36 化合物 B 的 ¹H NMR 谱图

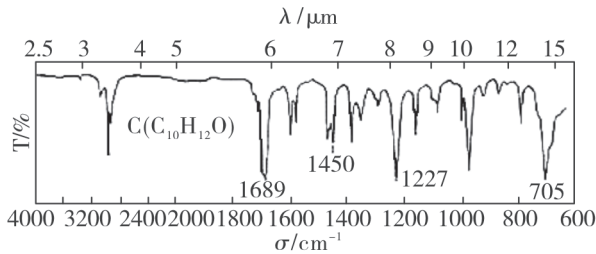


图 4-37 化合物 C 的 IR 谱图

吸收峰位置 (cm ⁻¹)	峰的归属	吸收峰位置 (cm ⁻¹)	峰的归属
1689	ν C=O (共轭)	1227	
1450		705	苯环上单取代

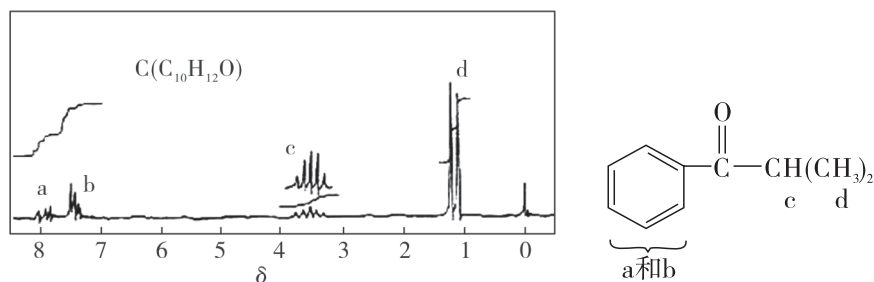


图 4-38 化合物 C 的 ^1H NMR 谱图

九、羧酸和取代羧酸

一、选择题

- 1.A 2.C 3.D 4.C 5.C 6.B 7.C 8.B 9.D 10.B 11.B 12.D 13.A 14.C
15.A 16.D 17.D 18.A 19.C 20.C 21.D 22.C 23.D 24.D 25.C 26.B
27.C 28.C 29.D 30.D 31.B 32.D

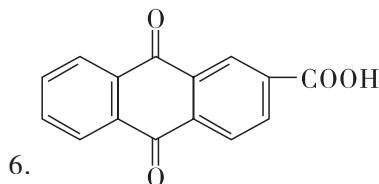
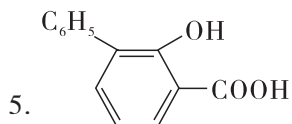
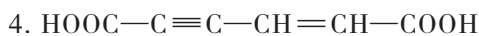
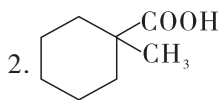
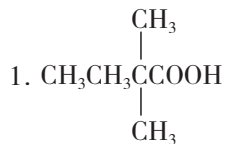
二、判断题

1. \checkmark 2. \checkmark 3. \checkmark 4. \times 5. \times

三、命名下列化合物

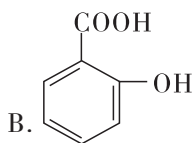
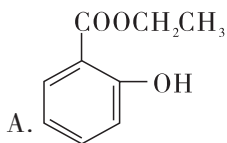
- α -甲氧基乙酸或 2-甲氧基乙酸
- 3-环己烯甲酸或 α -环己烯甲酸
- (E)-4-甲基-2-戊烯二酸
- 2-甲酰基-4-硝基苯甲酸
- 对-氯甲酰基苯甲酸或对-苯二甲酸单酰氯
- 2,4-二氯苯氧乙酸
- 3-氯丁酸
- 4-氧代戊酸

四、写出下列化合物的结构式

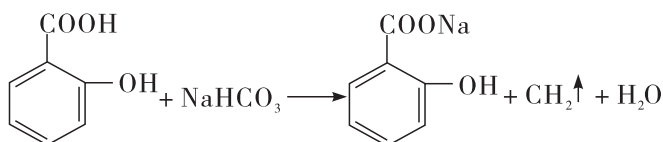
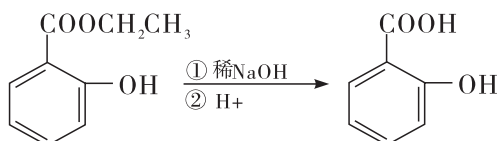
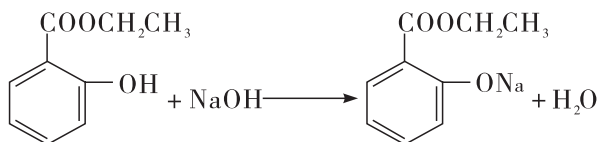


五、推断题

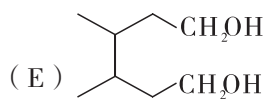
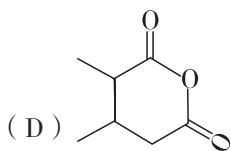
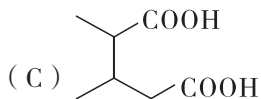
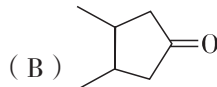
1. 解：A、B 的结构式为：



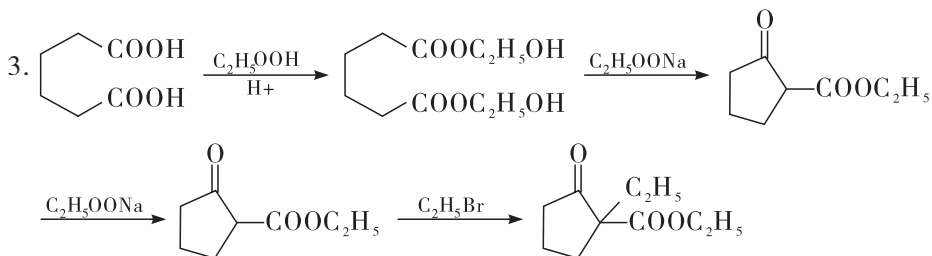
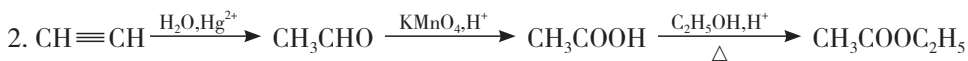
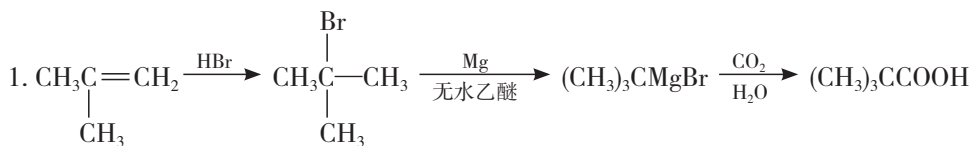
有关反应式如下：

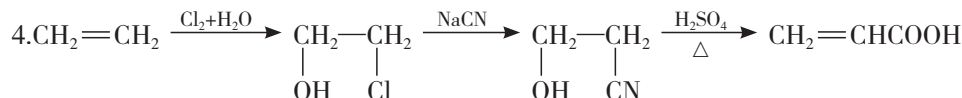
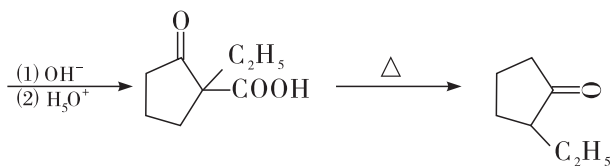


2. 解：(A) $\text{HOOCCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COOH}$

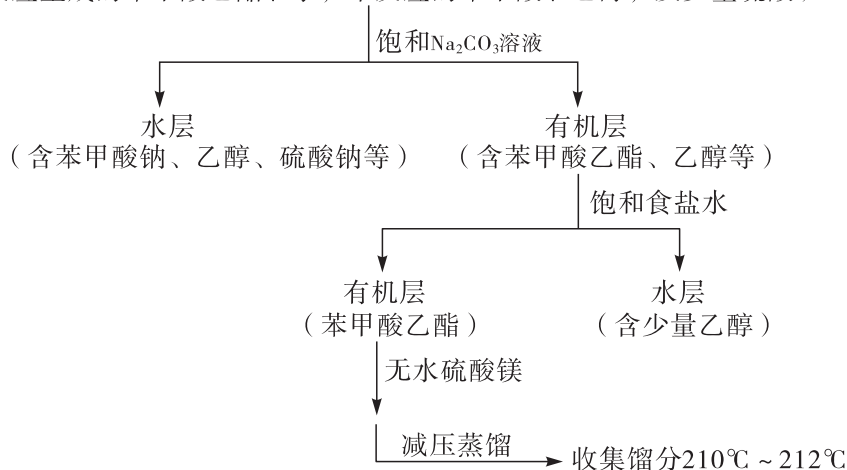


六、合成题

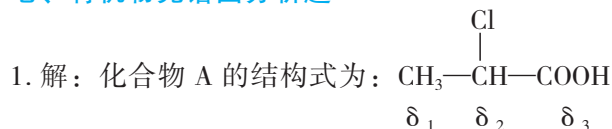




5. 反应混合物
(含反应生成的苯甲酸乙酯、水, 未反应的苯甲酸、乙醇, 及少量硫酸)



七、有机物光谱图分析题



2. 解: $\because m/e=480, \therefore$ A 的分子量为 480。

由题意, A 可用 NaOH 进行皂化, \therefore A 为酯, 1735cm^{-1} 是 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $3000\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 为饱和烃基的 C—H 伸缩振动, IR 没有 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰, 故 A 为饱和一元酸 (C) 和饱和一元醇 (B) 生成的酯。

由题意知: B 氧化得羧酸分子量应为 256, 故 B 的分子量为 242, \therefore B 为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 。因为羧酸的一 COOH 中 —OH 与醇 —OH 中的 H 失水而生成酯, 所以 C 的分子量为 256, 故, C 的结构为 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 。

综上所述: A 的结构为: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$, B 的结构为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 。

十、羧酸衍生物

一、选择题

- 1.B 2.A 3.D 4.A 5.A 6.B 7.C 8.C 9.D 10.C 11.C 12.A 13.B 14.D

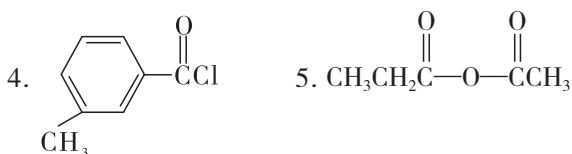
15.A 16.B 17.C 18.C 19.A 20.D

二、判断题

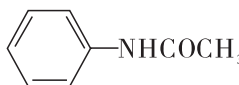
1. ✓ 2. × 3. ✓ 4. × 5. × 6. × 7. ✓

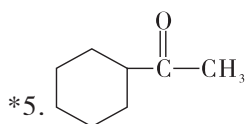
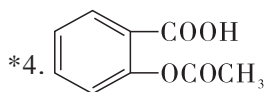
三、命名或写出下列化合物的结构简式

1. 乙酰苯胺 2. 3-甲基邻苯二甲酸酐 3. 甲酸苯甲酯或甲酸苄酯

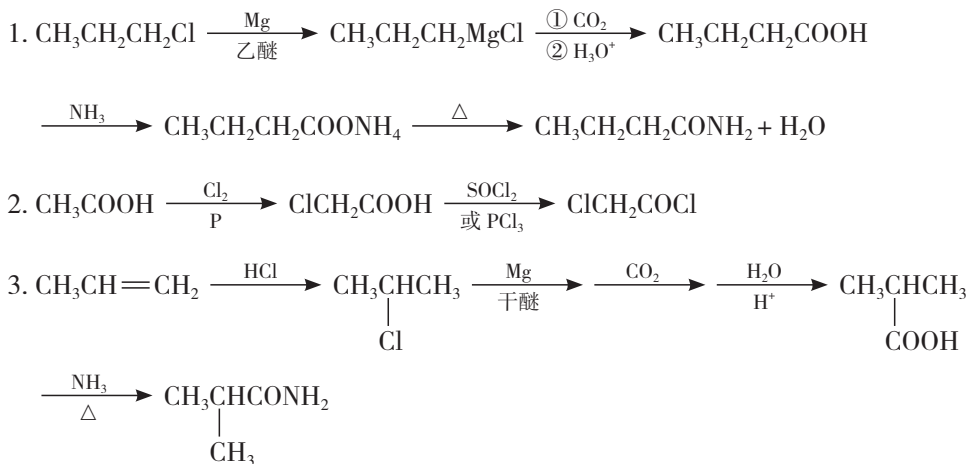


四、完成下列反应式

1. CH_3COCl , 
 2. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 3. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$



* 五、完成下列转变



* 六、推断题

1. 解：推测：A 在酸性条件下水解成甲醇，说明 A 是甲醇与羧酸生成的酯；
 C 可使 Br_2-CCl_4 溶液褪色，说明 C 分子中有双键，是 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ；

D 可发生碘仿反应, 说明 D 分子中含有 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 结构, 考虑到 B 的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 且 D 又可与 Tollens 试剂作用, 所以 D 应该是 CH_3CHO 。因此, A、B、C、D 的结构分别为



2. 解: 不饱和度 = 1, 据题意可推断 A 为羧酸, B、C 为酯;

则有: A (3 个碳原子的羧酸): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

B、C 为 3 个碳原子的酯: 甲酸乙酯或乙酸甲酯;

甲酸乙酯水解得到甲酸和乙醇, 乙醇可碘仿反应, 判断为 B;

乙酸甲酯水解得到乙酸和甲醇, 两者均不能碘仿反应 (甲基酸或酯不能碘仿反应), 判断为 C;

因此, A、B、C 的结构分别为



3. 解: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的构造为: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{c}}{\text{C}}}=\text{O}-\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{a}}}$

IR		NMR	
吸收峰	归属	吸收峰	归属
$3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$	C—H (饱和) 伸缩振动	$\delta = 1.29$ (双峰, 6H)	Ha
2725cm^{-1}	C—H (醛) 伸缩振动	$\delta = 5.13$ (七重峰, 1H)	Hb
$1725 (\text{cm}^{-1} \text{ 强})$	C=O (醛) 伸缩振动	$\delta = 8.0$ (单峰, 1H)	Hc
$1220\sim 1160\text{cm}^{-1} (\text{强})$	C—O (酯) 伸缩振动 (反对称)		
1100cm^{-1}	C—O (酯) 伸缩振动 (对称)		

十一、含氮化合物

一、选择题

1.A 2.B 3.B 4.C 5.B 6.C 7.D 8.B 9.D 10.C 11.A 12.D 13.D 14.A
15.B 16.D 17.D 18.C 19.B 20.A

二、判断题

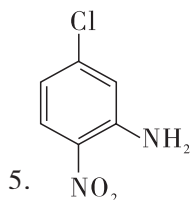
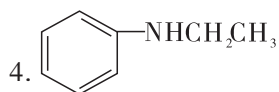
1. \checkmark 2. \times 3. \times 4. \checkmark 5. \times

三、命名或写出下列化合物的结构简式

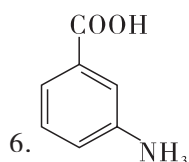
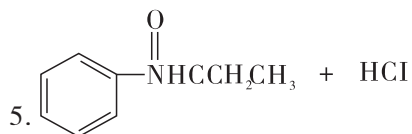
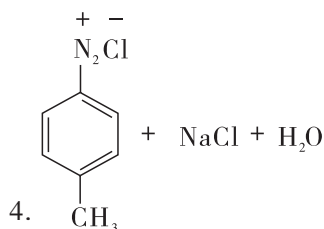
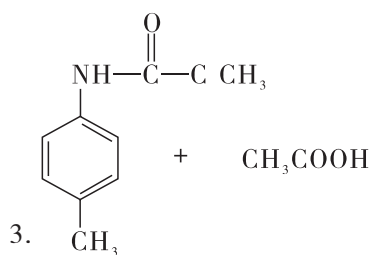
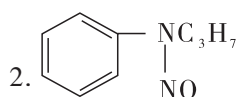
1. 异丙基胺

2. N-甲基-3-甲基苯胺

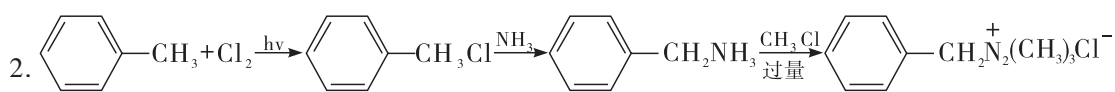
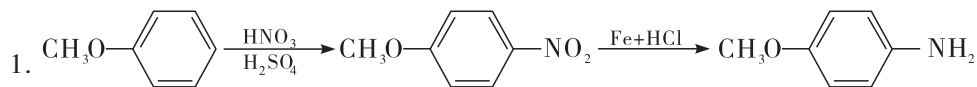
3. 3-氨基戊烷

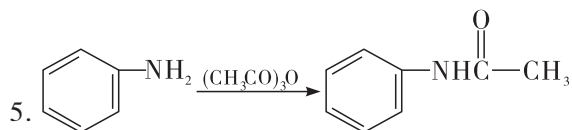
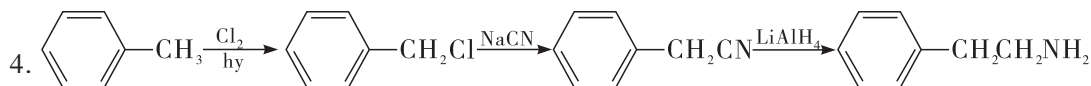
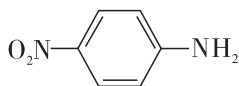
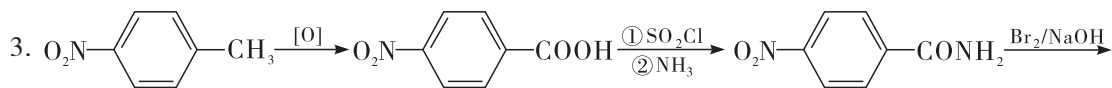


四、完成下列反应式



* 五、完成下列转变





* 六、推断题

解：由 A 分子式可知该物质为饱和胺，且 A 与亚硝酸在室温下作用放出氮气，所以 A 为伯胺；

B 可发生碘仿反应，说明分子中含有 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 结构，考虑到 B 可以与浓硫酸共热生成烯烃，所以推测 B 应该为醇；

由 C 物质与酸性高锰酸钾溶液反应后生成的产物是乙酸和 2-甲基丙酸，可推测 C

的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ，倒推回去，故 B 为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ，

A 为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 。

十二、杂环化合物和生物碱

一、选择题

1.C 2.D 3.A 4.C 5.A 6.D 7.A 8.B 9.A 10.C 11.D 12.C 13.B 14.D
15.C 16.C 17.D 18.B 19.D 20.D

二、判断题

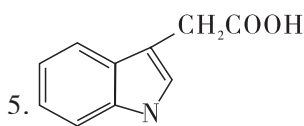
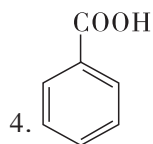
1. ✓ 2. × 3. ✓ 4. ✓ 5. ×

三、命名或写出下列化合物的结构简式

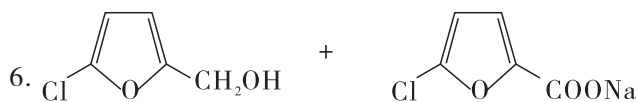
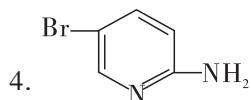
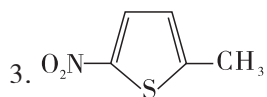
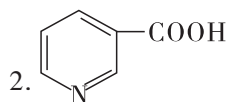
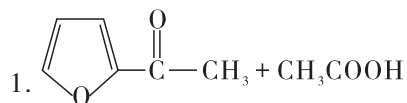
1. α -呋喃甲酸

2. 3-甲基吡咯

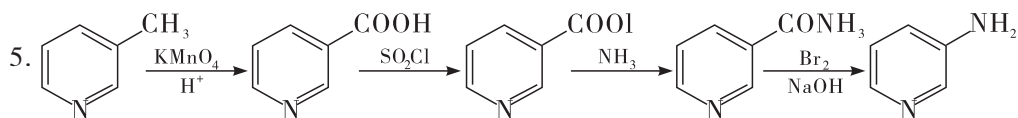
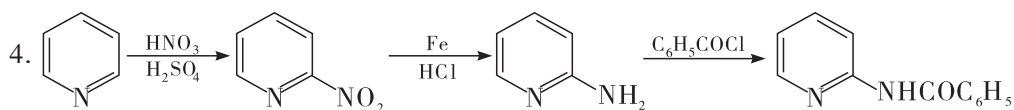
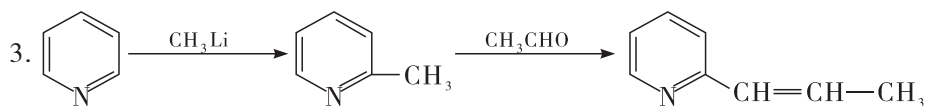
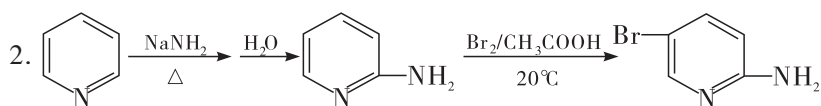
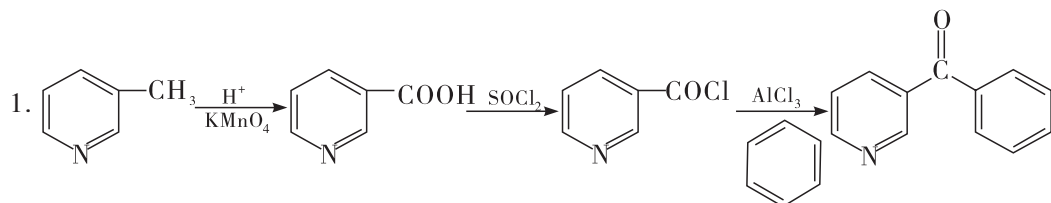
3. β -乙基喹啉 (3-乙基喹啉)



* 四、完成下列反应式

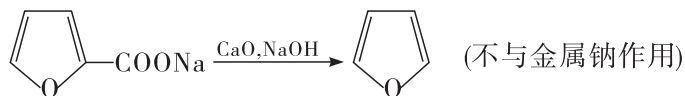
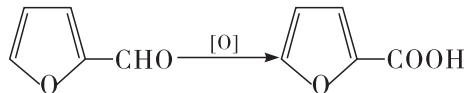


* 五、合成下列化合物



* 六、推断题

解：原化合物的结构及逐步反应式如下：



十三、糖类

一、选择题

- 1.D 2.A 3.A 4.D 5.C 6.D 7.A 8.D 9.C 10.D 11.B 12.C 13.D 14.D
15.A 16.C 17.A 18.B 19.A 20.A

二、判断题

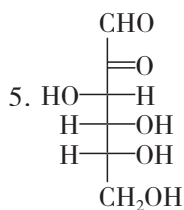
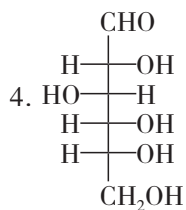
1. \times 2. \times 3. \times 4. \times 5. \checkmark

三、命名或写出下列化合物的结构式

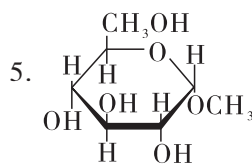
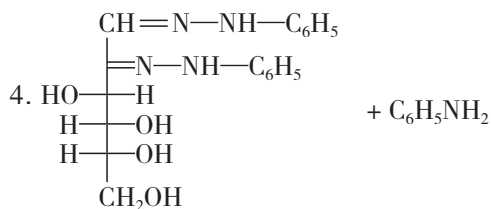
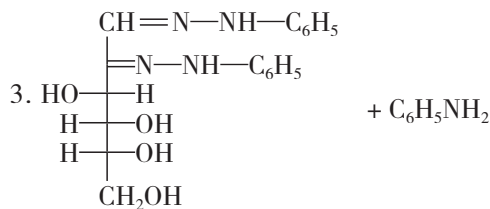
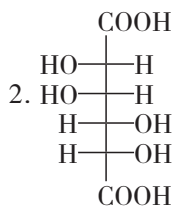
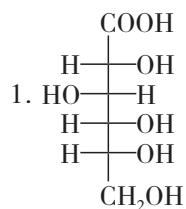
1. D- 甘油醛

2. D- 核糖

3. L- 山梨糖



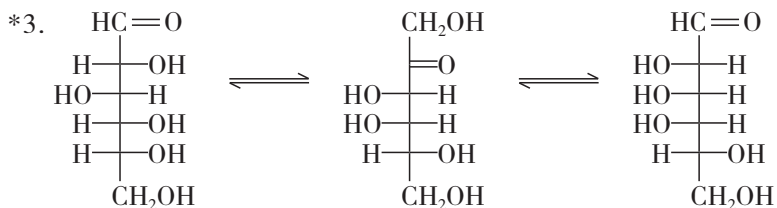
四、写出下列反应的主要产物



五、简答题

1. D- 甘露糖在碱性溶液中发生互变异构，形成烯二醇，然后转化成 D- 葡萄糖和 D- 果糖。

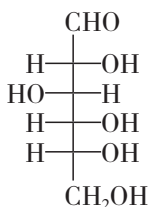
2. 还生成银镜 (Ag ↓) 及其他氧化产物的混合物。



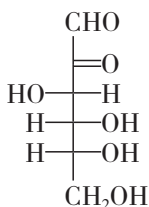
这三种糖除了 C-1 和 C-2 外，其他碳原子的构型都相同，能生成相同的糖脎，因此不能用糖脎晶型的不同来区分。

六、推断题

1. 已知结构的糖为 D- 甘露糖，另外两种糖为：



D- 葡萄糖

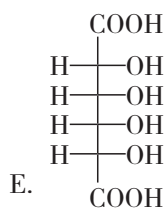
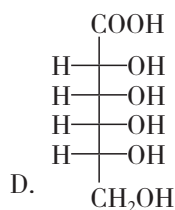
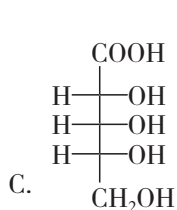
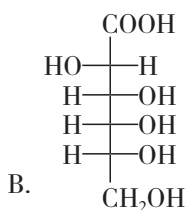
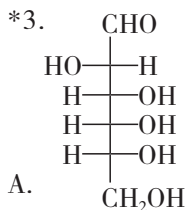
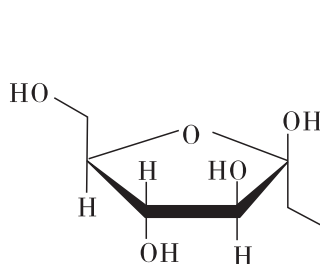
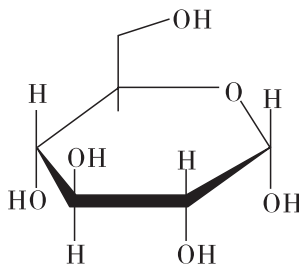
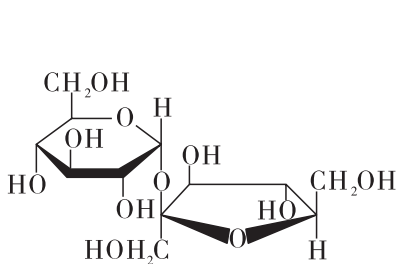


D- 果糖

*2. A. 蔗糖

B. α-D- 吡喃葡萄糖

C. β-D- 呋喃果糖



十四、氨基酸、多肽和蛋白质

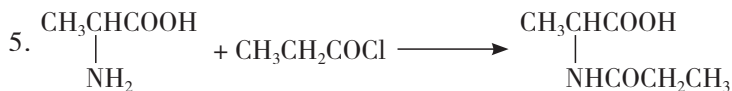
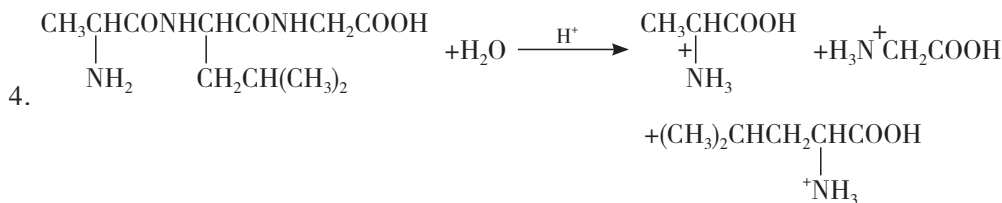
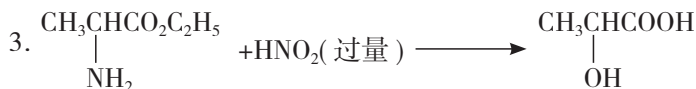
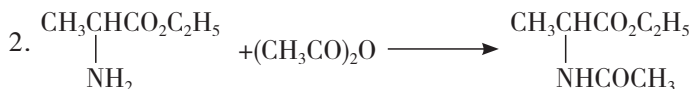
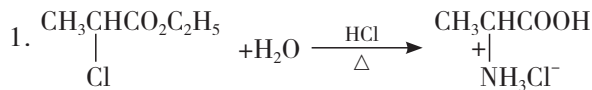
一、选择题

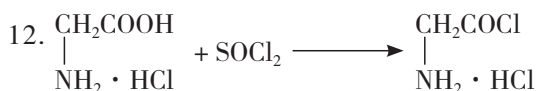
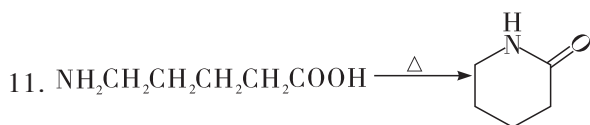
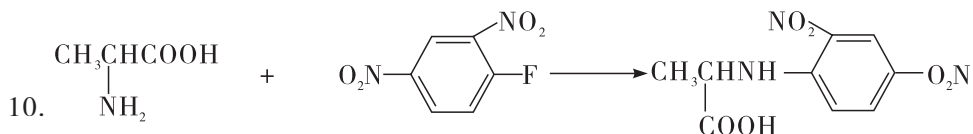
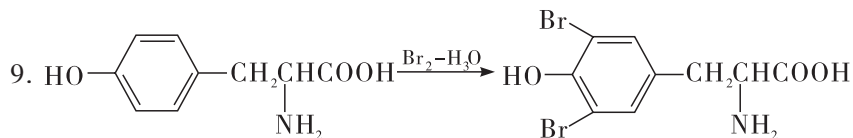
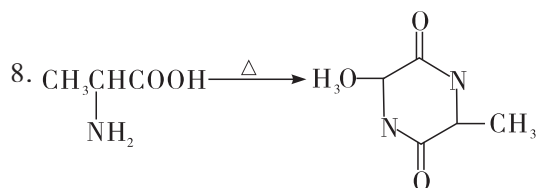
- 1.B 2.A 3.B 4.B 5.B 6.C 7.B 8.A 9.B 10.B 11.C 12.C 13.C 14.D
15.D 16.D 17.C 18.B 19.B 20.A

二、给下列结构命名

- S-半胱氨酸
- 赖氨酸
- 谷氨酸
- 脯氨酸
- 谷胱甘肽
- 腺嘌呤(6-氨基嘌呤)
- 鸟嘌呤(2-氨基-6-羟基嘌呤)
- 胞嘧啶
- 胸腺嘧啶
- 5'-腺嘌呤核苷酸

三、完成下列反应式





四、问答题

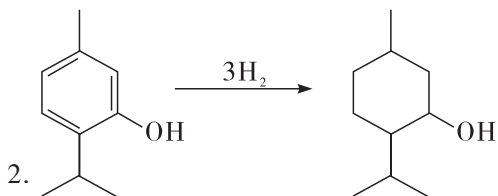
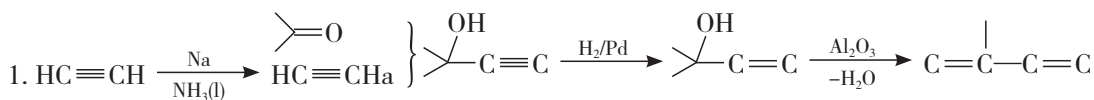
1. 三肽，N端 亮氨酸，C端 甘氨酸，中性。
2. 此多肽含有游离的羧基，且羧基与 NH_3 形成酰胺。
3. 丙 - 甘 - 丙 或 丙 - 丙 - 甘

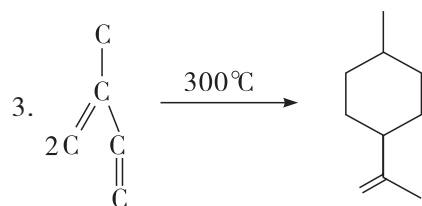
十五、萜类和甾族化合物

一、选择题

- 1.B 2.D 3.C 4.C 5.A 6.A 7.C 8.B 9.A 10.A 11.A

二、合成题

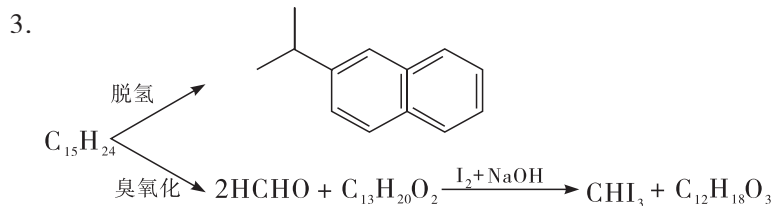




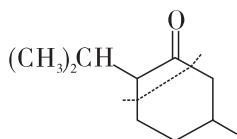
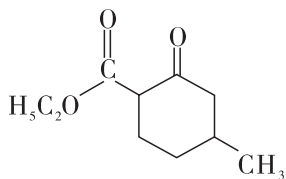
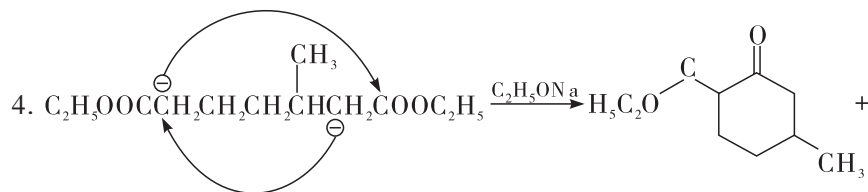
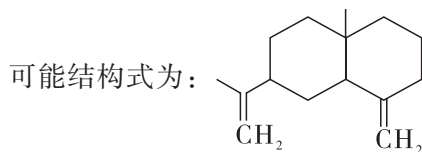
三、推断与问答题



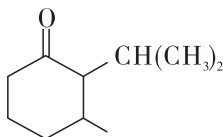
2. 利用雌二醇的酚羟基酸性, 用 NaOH 水溶液分离。

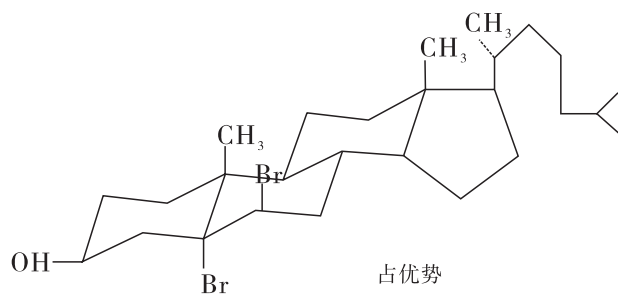
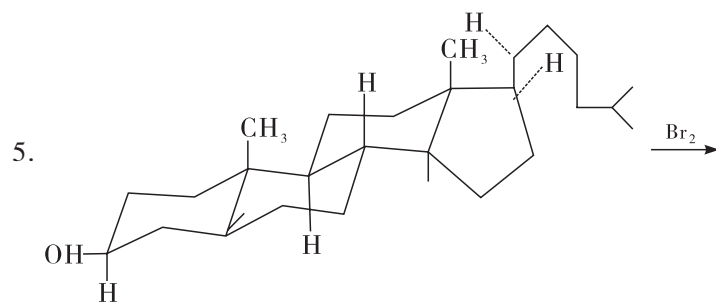


故此化合物含氢化萘的骨架, 臭氧化得两分子甲醛, 必须具有两, 所以此化合物的



符合要求





(岑春田 杨 梅 秦子平 杨联敏)

参考文献

- [1] 刘华. 有机化学实验教程. 北京: 清华大学出版社, 2015
- [2] 刘斌. 有机化学. 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 2014
- [3] 侯小娟. 有机化学. 2 版. 西安: 第四军医大学出版社, 2014
- [4] 陆阳. 有机化学. 8 版. 北京: 人民卫生出版社, 2013
- [5] 唐玉海. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010
- [6] 王学东. 医用化学实验. 济南: 山东人民出版社, 2014
- [7] 陈常兴. 医用化学. 7 版. 北京: 人民卫生出版社, 2014

附录

一、元素的相对原子质量表

(按元素符号的字母顺序排列, 不包括人工元素)

元素		原子序数	相对原子质量	元素		原子序数	相对原子质量
符号	名称			符号	名称		
Ac	锕	89	227.0278	N	氮	7	14.00674 (7)
Ag	银	47	107.8632 (2)	Na	钠	11	22.989768 (6)
Al	铝	13	26.981539 (5)	Nb	铌	41	92.90638 (2)
Ar	氩	18	39.948 (1)	Nd	钕	60	144.24 (3)
As	砷	33	74.92159 (2)	Ne	氖	10	20.1797 (6)
Au	金	79	196.96654 (3)	Ni	镍	28	58.6934 (2)
B	硼	5	10.811 (5)	Np	镎	93	237.0482
Ba	钡	56	137.327 (7)	O	氧	8	15.9994 (3)
Be	铍	4	9.012182 (3)	Os	锇	76	190.2 (1)
Bi	铋	83	208.98037 (3)	P	磷	15	30.973762 (4)
Br	溴	35	79.904 (1)	Pa	镤	91	231.0588 (2)
C	碳	6	12.011 (1)	Pb	铅	82	207.2 (1)
Ca	钙	20	40.078 (4)	Pd	钯	46	106.42 (1)
Cd	镉	48	112.411 (8)	Pr	镨	59	140.90765 (3)
Ce	铈	58	140.115 (4)	Pt	铂	78	195.08 (3)
Cl	氯	17	35.4527 (9)	Ra	镭	88	226.0254
Co	钴	27	58.93320 (1)	Rb	铷	37	85.4678 (3)
Cr	铬	24	51.9961 (6)	Re	铼	75	186.207 (1)
Cs	铯	55	132.90543 (5)	Rh	铑	45	102.90550 (3)
Cu	铜	29	63.546 (3)	Ru	钌	44	101.07 (2)
Dy	镝	66	162.50 (3)	S	硫	16	32.066 (6)
Er	铒	68	167.26 (3)	Sb	锑	51	121.757 (3)
Eu	铕	63	151.965 (9)	Sc	钪	21	44.955910 (9)
F	氟	9	18.9984032 (9)	Se	硒	34	78.96 (3)
Fe	铁	26	55.847 (3)	Si	硅	14	28.0855 (3)
Ga	镓	31	69.723 (1)	Sm	钐	62	150.36 (3)
Gd	钆	64	157.25 (3)	Sn	锡	50	118.710 (7)
Ge	锗	32	72.61 (2)	Sr	锶	38	87.62 (7)
H	氢	1	1.00794 (7)	Ta	钽	73	180.9479 (1)
He	氦	2	4.002602 (2)	Tb	铽	65	158.92534 (3)
Hf	铪	72	178.49 (2)	Te	碲	52	127.60 (3)
Hg	汞	80	200.59 (2)	Th	钍	90	232.0381 (1)
Ho	钬	67	164.93032 (3)	Ti	钛	22	47.88 (3)

续表

元素		原子序数	相对原子质量	元素		原子序数	相对原子质量
符号	名称			符号	名称		
I	碘	58	126.90447 (3)	Tl	铊	81	204.3833 (2)
In	铟	49	114.82 (1)	Tm	铥	69	168.9342 (3)
Ir	铱	77	192.22 (3)	U	铀	92	238.0289 (1)
K	钾	19	39.0983 (1)	V	钒	23	50.9415 (1)
Kr	氪	36	83.80 (1)	W	钨	74	183.85 (3)
La	镧	57	138.9055 (2)	Xe	氙	54	131.29 (2)
Li	锂	3	6.941 (2)	Y	钇	39	88.90585 (2)
Lu	镥	71	174.967 (1)	Yb	镱	70	173.04 (3)
Mg	镁	12	24.3050 (6)	Zn	锌	30	65.39 (2)
Mn	锰	25	54.93805 (1)	Zr	锆	40	91.224 (2)
Mo	钼	42	95.94 (1)				

二、常用有机溶剂的物理常数

溶剂	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (g/cm ³)	折射率	偶极矩
乙酸	17	118	1.049	1.3716	1.68
丙酮	-95	56	0.788	1.3587	2.85
乙腈	-44	82	0.782	1.3441	3.45
苯甲醚	-3	154	0.994	1.5170	1.38
苯	5	80	0.879	1.5011	0.00
二硫化碳	-112	46	1.274	1.6295	0.00
四氯化碳	-23	77	1.594	1.4601	0.00
氯仿	-64	61	1.489	1.4458	1.15
环己烷	6	81	0.778	1.4262	0.00
丁醚	-98	142	0.769	1.3992	1.18
二氯甲烷	-95	40	1.326	1.4241	1.55
二乙胺	-50	56	0.707	1.3864	0.92
乙醚	-117	35	0.713	1.3524	1.30
N, N- 二甲基乙酰胺	-20	166	0.937	1.4384	3.72
N, N- 二甲基甲酰胺	-60	152	0.945	1.4305	3.86
二甲基亚砷	19	189	1.096	1.4783	3.90
1, 4- 二氧六环	12	101	1.034	1.4224	0.45
乙醇	-114	78	0.789	1.3614	1.69
乙酸乙酯	-84	77	0.901	1.3724	1.88
苯甲酸乙酯	-35	213	1.050	1.5052	2.00
甲酰胺	3	211	1.133	1.4475	3.37

续表

溶剂	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (g/cm ³)	折射率	偶极矩
异丙醇	-90	82	0.786	1.3772	1.66
异丙醚	-60	68		1.36	
甲醇	-98	65	0.791	1.3284	1.70
硝基苯	6	211	1.204	1.5562	4.02
硝基甲烷	-28	101	1.137	1.3817	3.54
吡啶	-42	115	0.983	1.5102	2.37
叔丁醇	25.5	82.5		1.3878	
四氢呋喃	-109	66	0.888	1.4072	1.75
甲苯	-95	111	0.867	1.4969	0.43
三氯乙烯	-86	87	1.465	1.4767	0.81
三乙胺	-115	90	0.726	1.4010	0.87
邻二甲苯	-25	144	0.880	1.5054	0.62

三、根据纯度的不同划分不同规格的化学试剂

级别	名称	代号	瓶标颜色	使用范围
一级	优级纯	GR	绿色	痕量分析和科学研究
二级	分析纯	AR	红色	一般定性定量分析实验
三级	化学纯	CR	蓝色	使用于一般的化学制备和教学实验
四级	实验试剂	LR	棕色或其他颜色	一般的化学实验辅助试剂

四、常用酸碱试剂的浓度及密度

试剂	密度 (g/cm ³)	物质的量浓度 (mol/L)	质量分数 (%)
冰醋酸	1.05	17.5	99
浓氨水	0.91	14.8	28.0
浓盐酸	1.19	11.9	36.5~38
浓氢氟酸	1.14	27.4	40.0
浓硝酸	1.42	15.8	68.0
高氯酸	1.67	11.6	70.0
磷酸	1.69	14.6	85.0
浓硫酸	1.84	17.8	98.0
浓氢氧化钠	1.44	14.4	40
饱和氢氧化钠	1.539	20.07	—

五、常见有机溶剂间的共沸混合物

共沸混合物	组分的沸点 (°C)	共沸物的组成(质量)(%)	共沸物的沸点 (°C)
乙醇-乙酸乙酯	78.3, 78.0	30:70	72.0
乙醇-苯	78.3, 80.6	32:68	68.2
乙醇-氯仿	78.3, 61.2	7:93	59.4
乙醇-四氯化碳	78.3, 77.0	16:84	64.9
乙酸乙酯-四氯化碳	78.0, 77.0	43:57	75.0
甲醇-四氯化碳	64.7, 77.0	21:79	55.7
甲醇-苯	64.7, 80.4	39:61	48.3
氯仿-丙酮	61.2, 56.4	80:20	64.7
甲苯-乙酸	101.5, 118.5	72:28	105.4
乙醇-苯-水	78.3, 80.6, 100	19:74:7	64.9

六、一些溶剂与水形成的二元共沸物

溶剂	沸点(°C)	共沸点(°C)	含水量(%)	溶剂	沸点(°C)	共沸点(°C)	含水量(%)
氯仿	61.2	56.1	2.5	甲苯	110.5	85.0	20
四氯化碳	77.0	66.0	4.0	正丙醇	97.2	87.7	28.8
苯	80.4	69.2	8.8	异丁醇	108.4	89.9	88.2
丙烯腈	78.0	70.0	13.0	二甲苯	137-40.5	92.0	37.5
二氯乙烷	83.7	72.0	19.5	正丁醇	117.7	92.2	37.5
乙腈	82.0	76.0	16.0	吡啶	115.5	94.0	42
乙醇	78.3	78.1	4.4	异戊醇	131.0	95.1	49.6
乙酸乙酯	77.1	70.4	8.0	正戊醇	138.3	95.4	44.7
异丙醇	82.4	80.4	12.1	氯乙醇	129.0	97.8	59.0
乙醚	35	34	1.0	二硫化碳	46	44	2.0
甲酸	101	107	26				

七、常见试剂的配制方法

试剂名称	配制方法
卢卡斯试剂	将 34g 熔化过的无水氯化锌溶于 23ml 浓盐酸中, 冷却后密封保存于玻璃瓶中, 约 35ml
2, 4- 二硝基苯肼	称取 2, 4- 二硝基苯肼 3g, 溶于 15ml 浓硫酸中, 再将此溶液慢慢加入到 70ml 95% 的乙醇中, 用蒸馏水稀释到 100ml, 过滤, 滤液贮存于棕色瓶中备用

续表

试剂名称	配制方法
斐林 A 试剂	称取 5g 硫酸铜晶体，加水溶解，配成 100ml 溶液（如有浑浊，可过滤）
斐林 B 试剂	称取 17g 酒石酸钾钠，溶于热水，加入 20ml 20% 的 NaOH 溶液，加水稀释到 100ml
班氏试剂	称取柠檬酸钠 20g，无水碳酸钠 11.5g，溶于 100ml 热水中，在不断搅拌下慢慢加入含 2g 硫酸铜晶体的 20ml 水溶液
希夫试剂	称取 0.2g 品红盐酸盐，研细，溶于含有 2ml 浓盐酸的 100ml 蒸馏水中，加入 2g 亚硫酸钠，加水稀释到 200ml。搅拌，静置，直到红色褪去即可。若呈浅红色，可加 0.5g 活性炭搅拌过滤。试剂保存于棕色瓶中
莫立许试剂	称取 α -萘酚 10g，加 75% 乙醇溶解并稀释到 100ml
塞利凡诺夫试剂	称取间-苯二酚 0.05g，溶于 50ml 浓盐酸中，加水稀释到 100ml
碘试液	称取碘 2g，碘化钾 5g，加水溶解，配成 100ml 溶液
茚三酮溶液	称取 0.4g 茚三酮溶于 500ml 95% 乙醇中，用时新配

八、重要的鉴别反应

试剂	现象	可鉴别的化合物
2, 4- 二硝基苯肼	橙黄色沉淀或橙红色沉淀	醛酮
AgNO ₃ 氨溶液或 CuCl ₂ 氨溶液	白色炔化银或砖红色炔化亚铜	RC \equiv CH 型炔烃
AgNO ₃ 醇溶液	卤化银沉淀	卤代烃
Benedict 试剂	砖红色 Cu ₂ O 沉淀	脂肪醛、还原糖
Fehling 试剂	砖红色 Cu ₂ O 沉淀	脂肪醛、还原糖
Tollens 试剂	银镜	多数醛、还原糖和 α -氨基酸
Br ₂ 的 CCl ₄ 溶液	褪色	烯、炔
茚三酮溶液 / 加热	蓝紫色或黄色	氨基酸、肽和蛋白质
KMnO ₄ 溶液	褪色	不饱和烃、某些烃基苯、伯醇和仲醇
醋酐 - 浓硫酸	红 - 紫 - 褐 - 绿色	胆固醇和一些甾族化合物
重氮盐	有色偶氮化合物	酚、芳香胺
碘单质	蓝紫色（红色）	淀粉（糖原）
碘的碱溶液	淡黄色晶体	乙醛、甲基酮（相应结构的醇）
磺酰氯	沉淀及在碱性溶液中是否溶解	伯、仲、叔胺
硫酸铜的碱性溶液	紫红或紫色	两个或两个以上肽键化合物
硫酸铜的碱性溶液	深蓝色的铜盐	邻二醇
FeCl ₃ 水溶液	显示各种颜色	酚、烯醇式结构
Br ₂ 水	褪色	醛糖和酮糖

续表

试剂	现象	可鉴别的化合物
Br ₂ 水	白色沉淀	酚类
亚硝酸	黄色油状物或固体	仲胺
亚硝酸	N ₂ 放出	脂肪族伯胺、脌
卢卡斯试剂	浑浊时间快慢	伯、仲、叔醇

九、有机化学实验文献资源信息

1. 常用工具书及手册

(1) 化工辞典 该书是一本综合性的化工工具书, 收集了有关化学、化工名词 16 000 余条, 列出了物质名称、结构式、基本的物理化学性质和有关数据, 并配有简要的制备方法和用途说明。

(2) 实用化学手册 该手册由化学工业出版社出版, 李华昌、符斌担任主编。它是一本实用、简明的化学工具书, 收集了最新的数据, 力求准确、翔实。全书分为 14 章, 内容涵盖从无机到有机、从结构到性能、从热力学到动力学等实用数据和基础知识, 既可用于理论计算, 又可用于指导实际生产与应用。为了尽可能满足不同读者的需求, 手脚及无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、应用化学等化学各分支领域。为了方便广大读者阅读英文资料, 最后一章还收纳了化学常用缩写词。

(3) The Merk Index 该书由美国默克公司 1889 年出版的一本辞典。它收集了近万种化合物(主要是有机化合物和药物)的性质、制法和用途, 4500 多个结构式及 42 000 条化学产品和药物的命名。

(4) Handbook of Chemistry and Physics 该书是由美国化学橡胶公司 1931 年出版的一本化学与物理手册, 并逐年修订, 是每个实验室应必备的基本工具书。内容包括数学用表、元素和无机化合物、有机化合物、普通化学、普通物理常数和其他等六个方面。

(5) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry 该书是一本较完备的有机化学实验教学教科书。包括实验技术、基本原理及实验步骤、有机分析, 常用有机化合物的制备方法。

(6) Beilstein 有机化学手册 是当前国际上最系统、最全面、最权威的有机化合物巨型手册, 共计 566 册, 是从事有机化学、化工、制药、农药、染料、香料等工作必不可少的工具书。

2. 常用期刊文献

(1) 中文期刊 《中国科学》、《化学学报》、《化学通报》、《高等学校化学

学报》、《有机化学》等。

(2) 化学文摘 美国《化学文摘》(Chemical Abstracts, 简称 CA) 是由美国化学会的化学文摘服务部编辑出版的化学化工专业文献刊物, 创刊于 1907 年, 是查找化学化工文献的最重要工具。CA 为周刊, 每年出版 2 卷, 每卷 26 期。CA 的索引系统完备, 检索途径多, 操作简便。

(3) 重要英文期刊 Journal of the Chemical Society、Journal of the American Chemical Society、Journal of Organic Chemistry、Organic Lettrer Chemistry Reviews、Chemistry Lettrers、European Journal of organic Chemistry 等。

3. 常用网络资源

(1) 网上图书馆

①中国国家图书馆: <http://www.nlc.gov.cn>

②清华大学图书馆: <http://www.lib.tsinghua.edu.cn>

③北京大学图书馆: <http://www.lib.pku.edu.cn>

(2) 中国期刊网 <http://www.cnqk.org/>

①中国知网: <http://www.cnki.net/>

②中国化学会: <http://www.chemsoc.org.cn/>

③化学信息网: [http:// chin.csdl.ac.cn/](http://chin.csdl.ac.cn/)

(3) 数据库资源

有机化合物数据库: <http://www.colby.edu/chemistry/cmp/cmp.html>

(秦子平)

反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可，复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为，歪曲、篡改、剽窃本作品的行为，均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人应承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序，保护权利人的合法权益，我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为，本社将奖励举报有功人员，并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话：（010）88254396；（010）88258888

传 真：（010）88254397

E - m a i l：dbqq@phei.com.cn

通信地址：北京市万寿路 173 信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编：100036

